

Wellenfunktionen und Terme des Systems Atom/zweiatomiges Molekül bei großen intermolekularen Abständen

E. E. Nikitin und S. Ja. Umanskij

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

Eingegangen am 4. April 1972

Wave-Functions and Terms of the System Atom/Diatomic Molecule in the Case of Large Intermolecular Distances

Wavefunctions of the system atom/homonuclear diatomic molecule are constructed, and their symmetry behaviour is examined; both atom and molecule can be degenerate with respect to spin and orbital. The classification of the states of the triatomic system with large atom-molecule distances is analogous to that of diatomic molecules consisting of different atoms, and is based on the approximate symmetry of the effective Hamiltonian of the system. H_{eff} contains spin-orbit, Coulomb, dispersion, and exchange interactions. General expressions for the matrix elements of H_{eff} are obtained. The matrix elements of the exchange interaction are calculated with the aid of a one centre approximation for a molecule with two equal nuclei.

Wellenfunktionen des Systems Atom/homonukleares zweiatomiges Molekül werden konstruiert und ihr Symmetrieverhalten wird untersucht; dabei sind Atom und Molekül beide bahn- und spin-entartet. Die erhaltene Klassifizierung der Zustände des dreiatomigen Systems bei großen Atom-Molekül-Abständen ist der für zweiatomige Moleküle aus verschiedenen Atomen analog und basiert auf der Näherungssymmetrie des eingeführten effektiven Hamilton-Operators des Systems. H_{eff} enthält Spin-Bahn-, Coulomb-, Dispersions- und Austauschwechselwirkung. Man erhält allgemeine Ausdrücke für die Matrixelemente von H_{eff} . Die Matrixelemente der Austauschwechselwirkung werden mit Hilfe einer Einzentrennäherung für das Molekül aus zwei gleichen Kernen berechnet.

1. Einleitung

Die Berechnung der Potentialflächen von Atomsystemen ist unumgänglich für die Deutung der Molekülspektren sowie der Mechanismen für Energie- und Teilchenaustausch bei Molekülstößen. Obwohl *a priori*-Rechnungen viel Information über adiabatische Potentiale einfacher Systeme liefern (s. z. B. die Übersicht von Krauss [1]), werden in Spektroskopie und Stoßtheorie noch häufig grobe Modellansätze verwendet, die manchmal qualitativ nicht mit den Resultaten der *a priori*-Rechnungen übereinstimmen (z. B. das Modell der Paarpotentiale für Atom + zweiatomiges Molekül). Die Lage ist noch unbefriedigender, wenn entartete Molekülzustände vorliegen, so daß bei der Annäherung der Moleküle aus einem Energiezustand mehrere Potentialflächen entstehen.

Das allgemeine Problem vereinfacht sich etwas, wenn man sich auf so große Molekülzustände beschränkt, daß die Molekülwechselwirkung kleiner ist als die elektronische Anregungsenergie der isolierten Moleküle. Diese Einschränkung erlaubt jedoch noch, die Prozesse der Umwandlung von Rotations- und Schwingungsenergie in Translationsenergie zu betrachten oder Quasiresonanzübertragung von Elektronenenergie. Ein gleichartiges Herangehen an die Berechnung

der Wechselwirkung zweier Atome wurde von uns [2] formuliert und durch eine asymptotische Methode zur Berechnung der Austauschintegrale ergänzt [3–6]; es erlaubt die näherungsweise Berechnung der Beiträge der ersten und zweiten störungstheoretischen Ordnung, und damit die Bestimmung der relativen Lage der Elektronenterme zweiatomiger Moleküle bei großen Kernabständen. Daß die asymptotische Methode der Termberechnung für das H_2 -Molekül in einem weiten Bereich brauchbar ist, ist wohlbekannt, s. z. B. [5]. Kürzlich gelang der Vergleich der asymptotischen Methode mit Resultaten von *a priori*-Rechnungen für die Termsysteme, die bei der Annäherung von $Li^*(1s^2 2p)$ und $Li(1s^2 2s)$ sowie von $O(1s^2 2s^2 2p^4)$ und $O(1s^2 2s^2 2p^4)$ entstehen [7].

Die befriedigende Genauigkeit des asymptotischen Verfahrens in diesen Fällen, sowie die Ergebnisse für den Querschnitt von Intramultiplettaustausch bei Atomstößen [8–12], die mit der asymptotischen Abschätzung der Austauschwechselwirkung erhalten wurden, veranlaßten uns, das angegebene Verfahren für die Termberechnung des Systems Atom/zweiatomiges Molekül zu verallgemeinern. Da die Klassifizierung der Zustände nach Symmetrierassen in dieser Methode wesentlich ist, haben wir uns auf Moleküle mit gleichen Kernen beschränkt.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Zuerst wird die Aufgabe allgemein formuliert und das Symmetrieverhalten des antimetrierten Produkts der Wellenfunktionen von freiem Atom und Molekül untersucht. Dann wird ein effektiver Hamiltonoperator der Wechselwirkung bei großen Abständen in einer beschränkten Funktionsbasis aufgebaut und das Einzentrenmodell des homodinuklearen Moleküls diskutiert. Im nächsten Abschnitt wird der Beitrag der Spin-Bahn-, Quadrupol-Quadrupol-, Dispersions- und Austauschwechselwirkung zu den Energiematrixelementen behandelt. Wir verwenden atomare Einheiten: $e = \hbar = m = 1$.

2. Formulierung der Aufgabe

Wir betrachten nach dem Stoß ein Atom und ein Molekül, die bis zum Stoß durch Wellenfunktionen $|k_2\rangle_b$ bzw. $|k_1\rangle_a$ beschrieben werden, wo k_2 und k_1 Sätze von Quantenzahlen sind. Uns interessiert die Wahrscheinlichkeit dafür, daß nach dem Stoß Molekül und Atom in Zustände mit den Quantenzahlen k_1^* und k_2^* übergehen. Wenn die Resonanzdefekte $\Delta\varepsilon$ bei den uns interessierenden Prozessen und die Energien der Relativbewegung ε_{trans} viel kleiner sind als die charakteristische Energie der Elektronenanregung im isolierten Atom und Molekül (z. B. die Term aufspaltung in Atomen mit einem Elektron, meist von einigen eV), dann werden die Übergänge gewöhnlich bei großen Molekülabständen geschehen, wo $\varepsilon_w \simeq \Delta\varepsilon$ (ε_w ist die Wechselwirkungsenergie zwischen Atom und Molekül). In diesem Fall kann man hoffen, daß Linearkombinationen der Form $\hat{A}|k_1\rangle_a|k_2\rangle_b$ befriedigende Näherungen für die adiabatischen Wellenfunktionen von Atom und Molekül in Wechselwirkung bei den für uns wesentlichen Abständen sind. $|k_1\rangle_a$ und $|k_2\rangle_b$ sind die Wellenfunktionen des isolierten Moleküls bzw. Atoms, die zur Gruppe der Molekül- bzw. Atomzustände gehören, zwischen denen die zu untersuchenden Übergänge geschehen¹; wo n_a und n_b die Elektronenzahlen von Molekül und Atom sind, P der Permutationsoperator für die Elektronen und $\delta_p = 1$ für gerade, $= -1$ für ungerade Permutation.

¹ $\hat{A} = [(n_a + n_b)! / n_a! n_b!]^{-1/2} \sum \delta_p P$.

Diese Näherung ist eine direkte Verallgemeinerung des Heitler-Rumer-Verfahrens [13] zur Berechnung der Wechselwirkung zweier kugelsymmetrischer Moleküle unter der Voraussetzung, daß die intramolekularen Elektronenkorrelationsenergien viel größer sind als die Wechselwirkung zwischen den Molekülen.

Die Bestimmung der Wechselwirkung für den Fall, daß zur oben angegebenen Gruppe eine große Zahl von Zuständen des getrennten Atoms und Moleküls gehören, geschieht in zwei Teilen.

Zuerst müssen zur Vereinfachung der Säkulargleichungen und der Termidentifizierung aus den antisymmetrischen Produkten der Atom- und Moleküllwellenfunktionen Linearkombinationen gebildet werden, die zu irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Gesamt-Hamiltonoperators gehören. Dann ist ein Verfahren zur Berechnung der Matrixelemente des Hamiltonoperators mit diesen Funktionen auszuarbeiten.

3. Die Wellenfunktion des Systems Atom + Molekül an zwei gleichen Atomen

Bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist das direkte Produkt $E = P \times R_S \times G$, wo P die Permutationsgruppe aller Elektronen ist, R_S die Drehgruppe im Spinraum und G die Symmetriegruppe des Systems im Ortsraum. Die Hinzunahme der Spin-Bahn-Wechselwirkung reduziert die Symmetrie auf die Gruppe E , die das direkte Produkt von P mit G ist, wobei die Operationen aus G gleichzeitig auf die Spin- und Ortsvariablen wirken.

Im allgemeinen Fall ist die Punktgruppe des dreiatomigen Systems C_s und enthält die identische Operation und die Spiegelung in der Ebene der drei Atome. Die entsprechende adiabatische Quantenzahl beim Fehlen von Kramers-Entartung ist der Charakter der Spiegelung der Gesamtelektronenwellenfunktion an dieser Ebene. Speziell können einen wesentlichen Beitrag zur Wahrscheinlichkeit nicht-elastischer Übergänge Konfigurationen beitragen, deren Symmetrie nahe bei C_{2v} (gleichschenkliges Dreieck) oder $C_{\infty v}$ (linear) liegt. Die adiabatischen Quantenzahlen (irreduzible Darstellungen und Charaktere) für die Symmetrien C_s und C_{2v} sind in Tab. 1 angegeben, mit folgender Bezeichnung der Symmetrieoperationen: σ_v , Spiegelung an der Atomebene, C_2 , Rotation um π um die Achse, die in dieser Ebene durch den Schwerpunkt geht, σ_v' , Spiegelung an der Ebene, die diese Achse enthält und senkrecht zu σ_v steht.

Bei großen Abständen Atom-Molekül ist, wie weiter unten gezeigt wird, der Hamiltonoperator näherungsweise (wir nennen ihn axial) diagonal zur Quantenzahl M_L - der Projektion des Atombahnmoments auf die Achse, die den Schwerpunkt des Moleküls mit dem Atom verbindet. Diese Näherungssymmetrie erlaubt die Einführung einer für weitere Anwendungen bequemen Klassifizierung der Terme des dreiatomigen Systems für große Atom-Molekül-Abstände.

Im folgenden nehmen wir an, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Atom und Molekül stets viel kleiner ist als die Wechselwirkung zwischen ihnen; wir konstruieren eine Basis, analog „ a^{α} “ in [2]. Die Wellenfunktion des isolierten Moleküls bezeichnen wir mit $|FAS_1M_{S_1}\rangle$, wo F eine irreduzible Darstellung der Gruppe $D_{\infty h}$ des Moleküls aus zwei gleichen Atomen ist (A_{w_1} bei $A = |\tilde{A}| \neq 0$, $\Sigma_{w_1}^{\sigma}$ bei $A = 0$, wo w_1 die Parität, σ der Charakter einer Spiegelung längs der Molekülachse ist, s. [2]), \tilde{A} die Projektion des Molekülbahndrehimpulses auf

Tabelle 1. Adiabatische Quantenzahlen (irreduzible Darstellungen und Charaktere) bei dreiatomigen Systemen. Bei linearer Anordnung ist die adiabatische Klassifizierung die des Moleküls mit zwei verschiedenen Atomen (s. z. B. [2])

Gruppe C_{2v}					
Eindeutige Darstellungen	E	C_2	σ_v	σ_v'	
A_1	1	1	1	1	1
B_1	1	-1	1	1	-1
A_2	1	1	-1	-1	-1
B_2	1	-1	-1	-1	1
Doppeldarstellungen	E	Q	C_2, C_2Q	$\sigma_v, \sigma_v'Q$	$\sigma_v', \sigma_v'Q$
$E'' \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$	2	-2	0	0	0
Gruppe C_s					
Eindeutige Darstellungen	E	σ_v			
A'	1	1			
A''	1	-1			
Doppeldarstellungen	E	Q	$\sigma_v, \sigma_v'Q$		
$E'' \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$	2	-2	0		

seine Achse, S_1 die Gesamtspinquantenzahl des Moleküls, M_{S_1} ihre Projektion auf den Radiusvektor \mathbf{R} vom Molekülschwerpunkt zum Atom. Die Atomwellenfunktion wird mit $|S_2 L w_2 \gamma M_{S_2} M_L\rangle$ bezeichnet, wo S_2 und L die Quantenzahlen des Gesamtspins und Bahndrehimpulses sind, M_{S_2} und M_L ihre Projektionen auf \mathbf{R} , w_2 die Parität, γ eine zusätzliche Quantenzahl.

Da die Elemente der Gruppen P , R_S und G kommutieren, können sie einzeln angewandt werden. Das Verhalten gegen die Gruppe P ist schon bestimmt, da wir antimetrische Produkte nehmen. Das Verhalten gegen die Gruppe R_S folgt einfach aus dem Zusammensetzen der Spinnmomente von Atom und Molekül, die in unserem Fall bestimmte Werte haben. Eine Funktion $|SM_S M_L \Gamma \tilde{A} L\rangle$ mit Eigenwerten des Gesamtspins S und seiner \mathbf{R} -Projektion M_S ist also

$$|SM_S M_L \Gamma \tilde{A} L\rangle = \hat{A} \sum_{M_{S_1} M_{S_2}} \begin{bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ M_{S_1} & M_{S_2} & M_S \end{bmatrix} |\Gamma \tilde{A} S_1 M_{S_1}\rangle \times |S_2 L w_2 \gamma M_{S_2} M_L\rangle. \quad (1)$$

$$\begin{bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ M_{S_1} & M_{S_2} & M_S \end{bmatrix} \text{ ist ein Clebsch-Gordan-Koeffizient.}$$

Infolge der Diagonalität der Wechselwirkung bezüglich der Quantenzahlen M_L und der Invarianz des ganzen Systems gegen Spiegelung an der Atomebene kombinieren die Linearkombinationen (für $A \neq 0$)

$$|SM_S M_L A w_1 L \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|SM_S M_L A w_1 \tilde{A} L\rangle \pm |SM_S M_L A w_1 - \tilde{A} L\rangle) \quad (2)$$

in der Axialnäherung nicht miteinander. Somit haben wir in dieser Näherung zwei Funktionensätze, deren jeder nach der Gruppe $C_{\infty v}$ zu klassifizieren ist; das

rechtfertigt den Namen der Näherung. Ist das Molekül in einem $\Sigma_{w_1}^\sigma$ -Zustand, kann die Funktion $|SM_S M_L A_{w_1} \Sigma_{w_1}^\sigma L\rangle$ selbst nach dieser Gruppe klassifiziert werden.

Zur Berechnung der Abweichung von der Axialnäherung muß man den Zusammenhang der eingeführten Linearkombinationen mit den Basisfunktionen der wahren Symmetriegruppe des dreiatomigen Systems bestimmen. Für C_{2v} und C_s ergeben sich bei $A \neq 0$ die Basisfunktionen:

$$|SM_S M_L A_{w_1} LA \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|SM_S M_L A_{w_1} L+\rangle \pm |SM_S - M_L A_{w_1} L+\rangle) \quad (3)$$

$$|SM_S M_L A_{w_1} LB \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|SM_S M_L A_{w_1} L-\rangle \pm |SM_S - M_L A_{w_1} L-\rangle). \quad (4)$$

Bei $A = 0$ haben folgende Funktionen das richtige Symmetrieverhalten gegen diese Gruppen:

$$|SM_S M_L \Sigma_{w_1}^\sigma L \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|SM_S M_L \Sigma_{w_1}^\sigma L\rangle \pm |SM_S - M_L \Sigma_{w_1}^\sigma L\rangle). \quad (5)$$

Die Charaktere der Funktionen (3)–(5) zu den verschiedenen Operationen der Gruppen C_s und C_{2v} sind in Tab. 2 angegeben. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Wellenfunktionen des zweiatomigen Moleküls so festgelegt sind, daß

$$\hat{\sigma}_v |A_{w_1} \tilde{A} S_1 M_S\rangle = |A_{w_1} - \tilde{A} S_1 M_S\rangle.$$

Bei Einschluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung wirken die Symmetrieoperationen der Gruppen C_s und C_{2v} auch auf die Spinvariablen. Bei halbzahligem Spin treten Doppeldarstellungen der Gruppen C_{2v} und C_s auf, und die Funktionen (3)–(5) sind schon Basisfunktionen dieser Doppeldarstellungen. Bei ganzzahligem Spin gehen bei den Operationen aus C_{2v} und C_s die Funktionen

$$|S \pm N\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|SM_S N\rangle \pm |S - M_S N\rangle) \quad (6)$$

in sich über, wo $|SM_S N\rangle$ eine der Funktionen (3)–(5) ist. Die Charaktere χ_\pm der Funktionen (6) bezüglich Symmetrietransformationen ergeben sich aus den Charakteren χ_N der Funktionen (3)–(5) wie folgt,

$$\chi_\pm(C_2) = (-1)^{M_S} \chi_N(C_2); \chi_\pm(\sigma_v) = \pm (-1)^{S-M_S} \chi_N(\sigma_v); \chi_\pm(\sigma'_v) = \pm (-1)^S \chi_N(\sigma'_v). \quad (7)$$

Für die lineare Atomanordnung werden die richtigen Linearkombinationen mit und ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung aus den Funktionen $|SM_S M_L \Gamma \tilde{A} L\rangle$ analog

Tabelle 2. Charaktere der Transformationen der Wellenfunktionen (3)–(5)

$ SM_S M_L A_{w_1} LA +\rangle$	$w_1(-1)^{M_L}$	$w_2(-1)^{L-M_L}$	$w_1 w_2 (-1)^{L+A}$
$ SM_S M_L A_{w_1} LA -\rangle$	$w_1(-1)^{M_L}$	$-w_2(-1)^{L-M_L}$	$-w_1 w_2 (-1)^{L+A}$
$ SM_S M_L A_{w_1} LB +\rangle$	$-w_1(-1)^{M_L}$	$-w_2(-1)^{L-M_L}$	$w_1 w_2 (-1)^{L+A}$
$ SM_S M_L A_{w_1} LB -\rangle$	$-w_1(-1)^{M_L}$	$w_2(-1)^{L-M_L}$	$-w_1 w_2 (-1)^{L+A}$
$ SM_S M_L \Sigma_{w_1}^\sigma L +\rangle$	$\sigma w_1(-1)^{M_L}$	$\sigma w_2(-1)^{L-M_L}$	$w_1 w_2 (-1)^L$
$ SM_S M_L \Sigma_{w_1}^\sigma L -\rangle$	$\sigma w_1(-1)^{M_L}$	$-\sigma w_2(-1)^{L-M_L}$	$-w_1 w_2 (-1)^L$
	C_2	σ_v	σ'_v

dem in [2] untersuchten Molekül aus 2 verschiedenen Atomen konstruiert; wir werden darauf nicht weiter eingehen.

4. Wechselwirkungsmatrix für große Abstände Atom-Molekül

Ableitung des effektiven Hamiltonoperators

Weiter oben wurde eine verallgemeinerte Heitler-Rumer-Näherung eingeführt, in der angenommen wird, daß man beim Berechnen der Potentialflächen bei Abständen, für die bei langsamen Stößen inelastische Übergänge mit einem kleinen Resonanzdefekt verlaufen, den Basissatz auf Zustände der offenen Kanäle beschränken kann (weiter unten werden wir das den Satz *O* nennen). Diese Annahme ist so zu verstehen, daß man einen effektiven Hamiltonoperator \hat{H}_{eff} bestimmen kann, so daß die ganze Energie des Systems bei den uns interessierenden Abständen sich aus der Säkulargleichung ergibt:

$$\det \langle k_1 k_2 | \hat{H}_{\text{eff}} - E | k'_1 k'_2 \rangle = 0,$$

wo $|k_1 k_2\rangle = |k_1\rangle_a |k_2\rangle_b$ eine Funktion des Satzes *O* ist.

\hat{H}_{eff} berücksichtigt den Einfluß der Antimetrierung und schließt den Beitrag von Zuständen ein, die im Satz *O* nicht enthalten sind. Der Aufbau von \hat{H}_{eff} ist analog der Ableitung des Spin-Hamilton-Operators in der Theorie des Ferromagnetismus mit direktem Austausch. Wir konstruieren \hat{H}_{eff} für den allgemeinen Fall der Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen *a* und *b* mit vielen Elektronen gemäß dem Gedanken von Herring [14, 15] ([15] enthält eine Bibliographie zur Ableitung des Spin-Hamilton-Operators). In nullter Näherung wird angenommen, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung fehlt. Das erlaubt die Einführung von Quantenzahlen $S_1, M_{S_1}, S_2, M_{S_2}$ für die Gesamtspins der Moleküle *a* und *b* und ihre Projektionen auf die intermolekulare Achse, und die Bestimmung der Funktionen

$$|SM_S S_1 k_1 S_2 k_2\rangle = \sum_{M_{S_1} M_{S_2}} \begin{bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ M_{S_1} & M_{S_2} & M_S \end{bmatrix} |S_1 k_1 M_{S_1}\rangle_a |S_2 k_2 M_{S_2}\rangle_b, \quad (8)$$

die zu Werten *S* des Gesamtspins und M_S der Projektionen gehören (k_1 und k_2 bedeuten die Sätze aller übrigen Quantenzahlen der Moleküle *a* und *b*).

Betrachten wir zwei hypothetische wechselwirkende Moleküle *a* und *b*, deren zu einem Molekül gehörende Elektronen $1_a \dots n_a$ bzw. $1_b \dots n_b$ ununterscheidbar sind, aber intermolekular unterscheidbar. Der Hamiltonoperator dieses Systems ist $\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_b + \hat{V}_{ab}$, wo \hat{H}_a und \hat{H}_b die nichtrelativistischen *H*-Operatoren der Moleküle *a* und *b* in adiabatischer Näherung sind und von den Elektronenkoordinaten $1_a \dots n_a$ bzw. $1_b \dots n_b$ abhängen; \hat{V}_{ab} ist der Operator der intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkung. Herring gab in [14] gewichtige Argumente dafür an, daß man aus den exakten Wellenfunktionen $|\Psi\rangle$ dieses hypothetischen Systems Linearkombinationen $|SM_S S_1 k_1 S_2 k_2 e\rangle$ bilden kann, die folgende Eigenschaften haben:

1. Sie entsprechen der Lokalisierung der Elektronen $1_a \dots n_a$ am Molekül *a*, $1_b \dots n_b$ am Molekül *b* und sind antimetrisch für jedes Molekül;

2. Für $|r_{i_a, b}| \rightarrow \infty$, wo $|r_{i_a, b}|$ der Abstand des Elektrons $i_{a, b}$ von seinem Molekül ist, wird $|SM_S S_1 k_1 S_2 k_2 e\rangle \sim e^{-\alpha_{a, b} |r_{i_a, b}|}$ mit $\alpha_{a, b} = \sqrt{2I_{a, b}}$ und $I_{a, b}$ = Ionisierungsenergie des Moleküls *a* bzw. *b*;

3. Sie haben Symmetrieeigenschaften ganz analog den Funktionen $|SM_S S_1 k_1 S_2 k_2\rangle$;

4. Bei Molekülabständen $R \rightarrow \infty$ geht $|SM_S S_1 k_1 S_2 k_2 e\rangle \rightarrow |SM_S S_1 k_1 S_2 k_2\rangle$.

Die antimetrierten Funktionen $\hat{A}|SM_S S_1 k_1 S_2 k_2 e\rangle$ beschreiben erlaubte physikalische Zustände; und die exakte Gleichung für Systemterme, die zu bestimmten Werten des Gesamtspins und bei $R \rightarrow \infty$ in Terme des Satzes *O* übergehen, wird

$$\det \langle SM_S S_1 k_1 S_2 k_2 e | \hat{H} - E | \hat{A} SM_S S'_1 k'_1 S'_2 k'_2 e \rangle = 0. \quad (9)$$

Zur Lösung der Gl. (9) braucht man erstens ein Näherungsverfahren für die Funktionen $|SM_S S_1 k_1 S_2 k_2 e\rangle$, zweitens die in (9) auftretenden Matrixelemente mit diesen Näherungsfunktionen. Bei ziemlich großen Molekülabständen sind die Funktionen $|SM_S S_1 k_1 S_2 k_2\rangle$ eine gute Näherung für $|SM_S S_1 k_1 S_2 k_2 e\rangle$. Aber diese der Heitler-London-Näherung für H_2 -Molekül analoge Näherung ist unbefriedigend, weil sie die Verzerrung der Wellenfunktionen durch die Korrelation der Elektronen der verschiedenen Moleküle nicht berücksichtigt. Diesen Verzerrungen entsprechen jedoch störungstheoretisch Energieglieder höherer Ordnung, die bei großem R von gleicher Größenordnung sind wie der Beitrag erster Ordnung, und erstens die Dispersionswechselwirkung und zweitens den richtigen asymptotischen Verlauf der Austauschwechselwirkung bedingen [3, 14]. Während bei der Berechnung der Dispersionswechselwirkung die Verzerrung der Wellenfunktionen der Moleküle *a* und *b* in den Bereichen wesentlich ist, wo sie groß sind, so ist zur Bestimmung der Austauschwechselwirkung der Einfluß der Elektronenkorrelation in den exponentiellen „Schwänzen“ der Funktionen der Einzelmoleküle im intermolekularen Bereich wichtig. Dieser Umstand erlaubt im folgenden die wichtige Annahme, daß der Korrelationseffekt der Austauschwechselwirkung unabhängig von der Dispersionswechselwirkung berechnet werden kann (wir werden diese Annahme 4a nennen). Außerdem führen wir Annahme 4b ein, wonach bei den betrachteten Abständen Glieder der Ordnung ε_{W_w}, k^2 vernachlässigbar sind, wo k das Überlappungsintegral von an verschiedenen Molekülen lokalisierten Orbitalen ist. Diese Annahme umfaßt die weitere, daß man von \hat{A} bei großen Abständen nur die Elektronenpermutation in den Molekülen und einzelne Permutationen zwischen den Molekülen braucht; außerdem kann die Nichtorthogonalität bei der Normierung der Wellenfunktionen vernachlässigt werden.

Mit 4a und 4b und Beschränkung auf Störung zweiter Ordnung für die Coulomb-Wechselwirkung kann man die Matrixelemente zu (9) schreiben

$$\langle SM_S S_1 k_1 S_2 k_2 | \hat{H}_a + \hat{H}_b + \hat{V}_{ab} + \hat{V}_{ab2} + \hat{V}_{Aust} - E | SM_S S'_1 k'_1 S'_2 k'_2 \rangle. \quad (10)$$

Hier ist \hat{V}_{ab2} der Operator der Coulomb-Wechselwirkung bis zur zweiten Ordnung, der weiter unten bestimmt wird, und

$$\begin{aligned} & \langle SM_S S_1 k_1 S_2 k_2 | \hat{V}_{Aust} | SM_S S'_1 k'_1 S'_2 k'_2 \rangle \\ &= -n_a n_b \langle SM_S S_1 k_1 S_2 k_2 e | (\hat{H} - E) P_{1_a 1_b}^\sigma P_{1_a 1_b}^\chi | SM_S S'_1 k'_1 S'_2 k'_2 e \rangle, \end{aligned} \quad (11)$$

wo $P_{1_a 1_b}^\sigma$ der Spinaustauschoperator ist und $P_{1_a 1_b}^\chi$ der Operator für die Ortskoordinaten der Elektronen 1a und 1b ist. Für (11) wurde die Eigenschaft 1 der

Funktionen $|SM_S S_1 k_1 S_2 k_2 e\rangle$ benutzt. Nach [15] und bei Vernachlässigung von Gliedern der Ordnung ε_{W_w}, k^2 entsprechend 4b, erhält man für die Matrixelemente \hat{V}_{Aust} bequeme berechenbare Ausdrücke mit Überlappungsintegralen, die nicht mehr von E abhängen:

$$\begin{aligned} \langle SM_S S_1 k_1 S_2 k_2 | \hat{V}_{\text{Aust}} | SM_S S'_1 k'_1 S'_2 k'_2 \rangle = & \frac{1}{4} n_a n_b \int d\sigma_{1a} \dots d\sigma_{N_b} \int_{\Sigma} d\Sigma \\ & \times \{ (\Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2 e*} \nabla_{3(n_a+n_b)n} P_{1a 1b}^{\sigma} P_{1a 1b}^{\chi} \Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2 e} + \Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2 e} \nabla_{3(n_a+n_b)n} \\ & \times P_{1a 1b}^{\sigma*} P_{1a 1b}^{\chi*} \Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2 e*}) - ([P_{1a 1b}^{\sigma*} P_{1a 1b}^{\chi*} \Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2 e}] \nabla_{3(n_a+n_b)n} \Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2 e} \\ & + [P_{1a 1b}^{\sigma} P_{1a 1b}^{\chi} \Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2 e}] \nabla_{3(n_a+n_b)n} \Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2 e*}) \}. \end{aligned} \quad (12)$$

In Formel (12) steht die Integration über Spin- und Ortsvariable und die Bezeichnung $\Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2 e}$ für die Funktion $|SM_S S_1 k_1 S_2 k_2 e\rangle$.

Die Überlappung Σ wird durch $z_{1a} = z_{1b}$ bestimmt (s. Fig. 1), wenn anfangs die Koordinatensysteme mitten zwischen den Molekülzentren a und b liegen und die z-Achse längs des Basisvektors \mathbf{R} zwischen diesen Zentren liegt. $\nabla_{3(n_a+n_b)n}$ ist der $3(n_a+n_b)$ -fache Gradient in der Normalen zur Überlappung Σ .

Die Spinbahnkopplung ist unter der Annahme nach [16, 17] leicht mitzunehmen, daß sie sich von der in den freien Molekülen nur wenig unterscheidet, d. h. $\hat{V}_{\text{s.o.}} = \hat{V}_{\text{s.o.a}} + \hat{V}_{\text{s.o.b}}$, wo $\hat{V}_{\text{s.o.a}}$ und $\hat{V}_{\text{s.o.b}}$ die Operatoren der Spin-Bahn-Wechselwirkung in den isolierten Molekülen a und b sind. Außerdem folgt aus Annahme 4b, daß die Glieder $\hat{V}_{\text{s.o.}} k^2$ wegfallen, so daß bei den uns interessierenden Abständen die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie meist von gleicher Größenordnung wie die intermolekulare Wechselwirkungsenergie ist.

Somit haben wir den folgenden Ausdruck für \hat{H}_{eff} :

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}_a + \hat{H}_b + \hat{V}_{\text{s.o.a}} + \hat{V}_{\text{s.o.b}} + \hat{V}_{\text{ab}} + \hat{V}_{\text{ab}2} + \hat{V}_{\text{Aust}}, \quad (13)$$

wobei die Bedeutung der verschiedenen Glieder aus den Formeln (10) bis (12) folgt.

Im konkreten Fall der Kopplung eines Atoms mit einem Molekül aus zwei gleichen Atomen berechnet man die Matrixelemente H_{eff} bequem in einem Koordinatensystem k_1 , dessen z_1 -Achse längs \mathbf{R} liegt, die y_1 -Achse senkrecht auf der Ebene $\varrho\mathbf{R}$, wo ϱ der Radiusvektor zwischen den Atomen im Molekül ist.

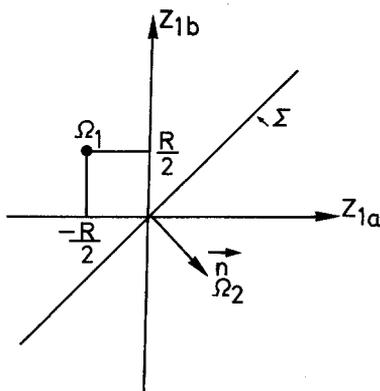


Fig. 1

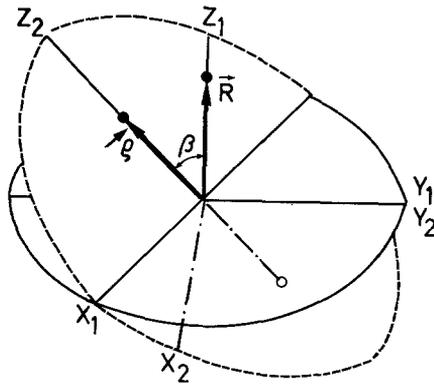


Fig. 2

Andererseits werden die Matrixelemente verschiedener auf das Molekül bezogener Operatoren, wie der Operator des Quadrupolmoments, des Spins, usw. im Koordinatensystem k_2 berechnet, dessen z_2 -Achse in der Molekülachse liegt. k_2 erhält man aus k_1 durch Drehen um den Winkel β zwischen R und z_2 um die y_1 -Achse (s. Fig. 2). Die entsprechenden Drehmatrizen zur Beschreibung der Transformation der Wellenfunktionen mit bestimmtem Drehimpuls j

$$D_{m'm}^j(\beta) = \langle jm' | e^{-i j y \beta} | jm \rangle$$

werden z. B. im Buch von Edmonds [18] angegeben.

Die Matrix des in \hat{H}_{eff} enthaltenen Operators ($\hat{H}_a + \hat{H}_b$) ist im Funktionensatz O diagonal; ihre Diagonalelemente sind die Summe der Energien von isoliertem Atom und Molekül, die man dem Experiment entnehmen kann. Doch zur Berechnung der Matrixelemente des Wechselwirkungsanteils von \hat{H}_{eff} braucht man explizite Ausdrücke für die Wellenfunktionen des freien Atoms und Moleküls. Wir werden aus einfachen Modellen für das Vielelektronenatom und homodiatomare Molekül Ausdrücke für verschiedene Matrixelemente herleiten.

Atomare und molekulare Wellenfunktionen

Wir interessieren uns für Atom-Molekül-Wechselwirkungen bei Abständen, die wesentlich größer sind als ihre gaskinetischen Dimensionen. Bei diesen Abständen kommt der Hauptanteil der Wechselwirkungsenergie von den obersten Valenzelektronenschalen. Deshalb werden wir nur die Koordinaten der Valenzelektronen in die Wellenfunktionen von freiem Atom und Molekül einführen; die Elektronen der inneren Schalen ergeben für sie ein effektives Feld, das unabhängig von der Atom-Molekül-Kopplung ist. Wir bemerken, daß die Wechselwirkung der Elektronen der inneren abgeschlossenen Schalen von Atom und Molekül keinen großen Einfluß auf die Wahrscheinlichkeit nichtelastischer Prozesse hat, die bei großen Abständen ablaufen; so hat man häufig eine hohe Symmetrie und erhält ein additives Glied zu allen Termen, die aus Satz O entstehen, ohne Term aufspaltungen. Die Wellenfunktionen der Valenzschalen nähern wir durch Linearkombinationen von Determinanten aus Einelektronenspinbahnfunktionen an, die zu einer Konfiguration gehören.

Das Atommodell und die entsprechenden genäherten Wellenfunktionen für unsere Rechnungen sind ausführlich in [2] behandelt. Für ein Atom mit p -Valenzschale, das wir in dieser Arbeit betrachten werden, sind die Wellenfunktionen

$$|S_2 L p^n M_{S_2} M_L\rangle = \sum_{S'L'} G_{S'L'}^{S_2 L} \sum_{M_S m_S} \sum_{M_L m} \begin{bmatrix} S' & 1/2 & S_2 \\ M_S & m_S & M_{S_2} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} L' & 1 & L \\ M_{L'} & m & M_L \end{bmatrix} |S' L' p^{n-1} M_{S'} M_{L'}\rangle \varphi_{nm}^{1\alpha}(\mathbf{r}_1) \chi_{m_S}^{1/2}(\sigma_1). \quad (14)$$

Hier ist n die Zahl der Valenzelektronen, $G_{S'L'}^{S_2 L}$ sind in [19, 20] tabellierte Koeffizienten, $|S' L' p^{n-1} M_{S'} M_{L'}\rangle$ antimetrische Wellenfunktionen zur Konfiguration p^{n-1} ,

$$\varphi_{nm}^{1\alpha}(\mathbf{r}_1) = Y_m^1(\vartheta_1, \varphi_1) \varphi_n^{1\alpha}(r_1)$$

ist das Atomorbital des ersten Elektrons, $(Y_m^1(\vartheta_1, \varphi_1)$ ist eine Kugelfunktion, n die Hauptquantenzahl), $\chi_{m_S}^{1/2}(\sigma_1)$ ist die Spinfunktion des ersten Elektrons. Die Summe in (14) läuft über alle Terme der Konfiguration p^{n-1} . Bei $r \rightarrow \infty$ hat die radiale Wellenfunktion $\varphi_n^{1\alpha}(r_1)$ die Asymptote $A r_1^{\frac{1}{2}-1} e^{-\alpha r}$, wo $\alpha = \sqrt{2I}$ mit der Ionisierungsenergie I .

Wir gehen jetzt genauer auf die Wellenfunktionen des homodiatomaren Moleküls in Born-Oppenheimer-Näherung ein. In dieser Näherung hängen alle Eigenschaften des Moleküls: Gesamtelektronenenergie, Multipolmomente, vertikale Ionisierungsenergie I_b ² parametrisch vom Kernabstand q ab.

Die q -Abhängigkeit von Multipolmomenten und I_b ist sehr interessant für die Berechnung von Elektronenschwingungsübergängen bei Atom-Molekül-Stößen [21]. Wir werden diese Abhängigkeit hier nicht untersuchen.

Wir nehmen an, daß im homodiatomaren Molekül das äußere Elektron sich im selbstkonsistenten Hartree-Fock-Feld der übrigen Elektronen und der Kerne bewegt, das die Symmetrie $D_{\infty h}$ hat und von der Wechselwirkung mit dem entfernten Atom nicht verändert wird. Die Einelektronenzustände werden nach „ a “ von Hund [2] klassifiziert.

Die Einelektronenmolekülorbitale $\varphi_{\lambda}^{\gamma\alpha}(\mathbf{r})$, wo γ der Satz von Quantenzahlen des Einelektronenzustands, $\tilde{\lambda}$ die Projektion des Bahnmoments auf die Molekülachse, $\alpha = \sqrt{2I_b}$ ist, werden häufig aus dem Matrixverfahren von Hartree-Fock erhalten, wobei $\varphi_{\lambda}^{\gamma\alpha}(\mathbf{r})$ sich als Linearkombination einiger Basisfunktionen ergibt. Im einfachsten Fall wird $\varphi_{\lambda}^{\gamma\alpha}(\mathbf{r})$ als Linearkombination eines beschränkten Satzes von Atomorbitalen dargestellt (MO-LCAO-Methode); bei einer kleinen Zahl von Atomorbitalen ergeben sich die Koeffizienten oft eindeutig aus der Symmetrie.

Wir führen ein Koordinatensystem mit Ursprung genau zwischen den Kernen auf der Molekülachse z ein und entsprechende Kugelkoordinaten r, ϑ, φ . Das Potential $V(\mathbf{r})$, in dem sich das Valenzelektron bewegt, kann nach Legendre-Polynomen $P_k(\cos \vartheta)$ entwickelt werden:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{k=0}^{\infty} V_k(r) P_k(\cos \vartheta). \quad (15)$$

² Die vertikale Ionisierungsenergie I_b ist die Differenz der Elektronenenergien von Molekül und Ion bei festem q .

Wegen der Inversionsinvarianz des Systems fallen in (15) alle Glieder mit ungeradem k weg. Wegen der hohen Symmetrie des untersuchten Systems spielt in der Summe (15) das kugelsymmetrische Glied $V_0(r)$ die Hauptrolle. Daher kann man hoffen, daß bei der Entwicklung von $\varphi_\lambda^{\gamma\alpha}(\mathbf{r})$ nach Kugelfunktionen

$$\varphi_\lambda^{\gamma\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{l=|\lambda|}^{\infty} \varphi_l^{\gamma\alpha}(r) Y_\lambda^l(\vartheta, \varphi) \quad (16)$$

das erste nichtverschwindende Glied den Hauptbeitrag liefert. Dieser Umstand wird bei Rechnungen an zweiatomigen Molekülen viel benutzt, die auf der Näherung des „vereinigten“ Atoms fußen [22]. Die Reinheit der Quantenzahl $l=0$ bei $ns\sigma$ -Termen des H_2 -Moleküls wurde von Chen [23] gründlich untersucht. Er fand, daß der Anteil von Funktionen mit anderen l -Werten bei $\varrho \leq 3$ a. E. einige Prozent nicht übersteigt. Für $r \rightarrow \infty$ folgt aus genauen Rechnungen von Bates *et al.* [24], daß man für Terme anderer Typen die gleiche Situation hat. Nach dem Obengesagten und unter Beachtung der Grobheit anderer Näherungen in dieser Arbeit halten wir es für zweckmäßig, uns im Ausdruck (16) auf das erste nichtverschwindende Glied zu beschränken, das qualitativ die richtige Winkelverteilung der Elektronendichte liefert.

Wenn wir analog zum Atom (s. [2]) annehmen, daß für $r_1 \rightarrow \infty$ die Außenelektronen des Moleküls durch eine Wellenfunktion des Grundzustands des entsprechenden Ions beschrieben werden und im Molekülinneren die Hartree-Fock-Näherung benutzt wird, wird die Asymptote $\varphi_\lambda^{\gamma\alpha}(\mathbf{r}_1)$ für $r_1 \rightarrow \infty$

$$\varphi_\lambda^{\gamma\alpha}(\mathbf{r}_1)_{r_1 \rightarrow \infty} \rightarrow A_\lambda^\gamma(\vartheta_1, \varphi_1) r_1^{\frac{1}{2} - l} e^{-\alpha r_1}. \quad (17)$$

In der in dieser Arbeit benutzten Einzentrennäherung ist

$$A_\lambda^\gamma(\vartheta_1, \varphi_1) = A Y_\lambda^l(\vartheta_1, \varphi_1), \quad (18)$$

wo l das erste nichtverschwindende Glied in der Entwicklung (16) bezeichnet. Die Konstante A bestimmt man durch Zusammensetzen der Funktion (17) mit dem Hartree-Fock-Orbital oder einem Näherungsausdruck dafür an der Molekül-grenze.

Sind in der höchsten Molekülschale mehrere Elektronen (bis zu 2 in σ_w^+ -Schalen, bis zu 4 in λ_w), so gibt man die antimetrische Wellenfunktion bequem, wie bei den Atomen, so an, daß die Koordinaten des ersten Elektrons abgetrennt werden. Das ergibt eine zu (14) analoge Formel

$$\begin{aligned} |\Gamma \tilde{A} S M_S(\lambda_w)^n\rangle &= \sum_{S' \Gamma'} G_{S' \Gamma'}^{S \Gamma} \sum_{M_S' m_s} \sum_{\tilde{A}' \tilde{\lambda}} \begin{bmatrix} S' & 1/2 & S \\ M_S' & m_s & M_S \end{bmatrix} \\ &\times \begin{bmatrix} \Gamma' & \lambda_w & \Gamma \\ \tilde{A}' & \tilde{\lambda} & \tilde{A} \end{bmatrix} |\Gamma' \tilde{A}' S' M_{S'}(\lambda_w)^{n-1}\rangle \varphi_\lambda^{\lambda_w \alpha}(\mathbf{r}_1) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_1), \end{aligned} \quad (19)$$

wo $|\Gamma' \tilde{A}' S' M_{S'}(\lambda_w)^{n-1}\rangle$ antimetrische Wellenfunktionen zur Konfiguration $(\lambda_w)^{n-1}$ sind, $\varphi_\lambda^{\lambda_w \alpha} \cdot \chi_{m_s}^{1/2}$ die Spin-Bahn-Molekülfunktion des ersten Elektrons ist, $\begin{bmatrix} \Gamma' & \lambda_w & \Gamma \\ \tilde{A}' & \tilde{\lambda} & \tilde{A} \end{bmatrix}$ Clebsch-Gordon-Koeffizienten der Gruppe $D_{\infty h}$ und $G_{S' \Gamma'}^{S \Gamma}$ genealogische

Tabelle 3. Genealogische Koeffizienten $G_{S^2 T}^{S^2 T}$ für die Konfigurationen $(\lambda_w)^2$ und $(\lambda_w)^3$

$(\lambda_w)^2$	λ_w	A_w	$(\lambda_w)^3$	$(\lambda_w)^2$	${}^1\Sigma_g^+$	${}^1(2\lambda)_g$	${}^3\Sigma_g^-$
${}^1\Sigma_g^+$		1					
${}^1(2\lambda)_g$		1	A_w		$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
${}^3\Sigma_g^-$		1					

Koeffizienten sind. Die Clebsch-Gordon-Koeffizienten erhält man bekanntlich [25] aus der Gleichung

$$|\Gamma \tilde{A}\rangle = \sum_{\tilde{A}_1 \tilde{A}_2} \begin{bmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ \tilde{A}_1 & \tilde{A}_2 & \tilde{A} \end{bmatrix} |\Gamma_1 \tilde{A}_1\rangle |\Gamma_2 \tilde{A}_2\rangle,$$

wo $|\Gamma \tilde{A}\rangle$ Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen sind, in die das direkte Produkt der Darstellungen Γ_1 und Γ_2 mit den Basisfunktionen $|\Gamma_1 \tilde{A}_1\rangle$ und $|\Gamma_2 \tilde{A}_2\rangle$ zerfällt. Die Funktionen $|\Gamma \tilde{A}\rangle$ kann man nach folgenden offensichtlichen Regeln für das direkte Produkt erhalten:

1. $\Gamma_1 = A_{1w_1}, \Gamma_2 = A_{2w_2}, A_1 > A_2 > 0$. Das direkte Produkt zerfällt in zwei nichtverschwindende Darstellungen: $\Gamma_+ = (A_1 + A_2)_{w_1 \cdot w_2}$ mit Basisfunktionen $|\Gamma_+ \tilde{A}\rangle = |\Gamma_1 \tilde{A}_1\rangle \cdot |\Gamma_2 \tilde{A}_2\rangle \delta_{\tilde{A}, \tilde{A}_1 + \tilde{A}_2}$ und $\Gamma_- = (A_1 - A_2)_{w_1 \cdot w_2}$ mit Basisfunktionen $|\Gamma_- \tilde{A}\rangle = |\Gamma_1 \tilde{A}_1\rangle \cdot |\Gamma_2 \tilde{A}_2\rangle \delta_{\tilde{A}, \tilde{A}_1 + \tilde{A}_2}$.

2. $\Gamma_1 = A_{w_1}, \Gamma_2 = A_{w_2}, A > 0$. Das direkte Produkt zerfällt in drei nichtverschwindende Darstellungen: $(2A)_{w_1 \cdot w_2}$ mit Basisfunktionen

$$|(2A)_{w_1 \cdot w_2} \tilde{A}\rangle = |\Gamma_1 \tilde{A}_1\rangle |\Gamma_2 \tilde{A}_2\rangle \delta_{\tilde{A}, \tilde{A}_1 + \tilde{A}_2};$$

$\Sigma_{w_1 \cdot w_2}^\pm$ mit Basisfunktionen

$$|\Sigma_{w_1 \cdot w_2}^\pm \tilde{A}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 \pm \hat{\sigma}_v) |\Gamma_1 \tilde{A}_1\rangle |\Gamma_2 \tilde{A}_2\rangle \delta_{\tilde{A}; -\tilde{A}_2},$$

wo $\hat{\sigma}_v$ der Operator der Spiegelungen an einer die Molekülachse enthaltenden Ebene ist.

3. $\Gamma_1 = \Sigma_{w_1}^\pm, \Gamma_2$ beliebig. Das direkte Produkt liefert eine nichtverschwindende Darstellung, und die entsprechenden Basisfunktionen sind $|\Sigma_{w_1}^\pm \tilde{A}\rangle |\Gamma_2 \tilde{A}_2\rangle$.

Die genealogischen Koeffizienten $G_{S^2 T}^{S^2 T}$ für die Konfigurationen $(\lambda_w)^n$ können leicht nach [19] berechnet werden und sind in Tab. 3 angegeben.

Wir gehen nun zur Berechnung der Matrixelemente verschiedener Glieder von H_{eff} nach Formel (13) über.

Spin-Bahn-Wechselwirkung

Weiter oben machten wir die Annahme $\hat{V}_{s.o.} = \hat{V}_{s.o.a.} + \hat{V}_{s.o.b.}$. In unserem Fall ist $\hat{V}_{s.o.a.} = A_a \hat{L}_{z_2a} \hat{S}_{z_2a}$, wo A_a die Spin-Bahn-Kopplungskonstante im Molekül ist; \hat{L}_{z_2a} und \hat{S}_{z_2a} sind die Operatoren der Projektionen von Gesamtbahn- bzw. Spinmoment des Moleküls auf seine Achse (die z_2 -Achse im oben angegebenen k_2 -Koordinatensystem), und $\hat{V}_{s.o.b.} = A_b \mathbf{L}_b \mathbf{S}_b$, wo A_b die Spin-Bahn-Kopplungskonstante im Atom ist; \mathbf{S}_b und \mathbf{L}_b sind die Gesamtspin- bzw. Bahnmomentopera-

toren des Atoms. Der Ausdruck für die Matrixelemente von $\hat{V}_{s.o.b}$ für die Funktionen (1) fällt mit dem entsprechenden Ausdruck in [2] zusammen. Hier leiten wir den Ausdruck für die Matrixelemente von $\hat{V}_{s.o.a}$ ab.

Die Wellenfunktionen (1), für die wir die Matrixelemente berechnen müssen, entsprechen der Spinquantisierung von Atom und Molekül nach der z_1 -Achse. Daher müssen wir zur Berechnung der Matrixelemente $\hat{S}_{z_2a} \equiv \hat{S}_{02a}^1$ durch die sphärischen Komponenten \hat{S}_{q1a}^1 des Vektoroperators des Molekülspins \hat{S}_a im Koordinatensystem k_1 ausdrücken. Dieser Ausdruck ist

$$\hat{S}_{02a}^1 = \sum_q D_{q0}^1(\beta) \hat{S}_{q1a}^1. \quad (20)$$

Mit (20) erhält man leicht folgenden Ausdruck für ein Matrixelement $\hat{V}_{s.o.a}$ in den Funktionen (1):

$$\begin{aligned} \langle SM_S M_L A_{w_1} \tilde{A} L | \hat{V}_{s.o.a} | S' M_S' M_L' A_{w_1}' \tilde{A}' L' \rangle &= \delta_{\tilde{A}\tilde{A}'} \delta_{LL'} \delta_{M_L M_L'} \\ &\times (-1)^{S_1 + S_2 + S_1' + 1} A_a \tilde{A} D_{M_S - M_S'; 0}^1(\tilde{\beta}) [(2S' + 1)(2S_1 + 1)(S_1 + 1)S_1]^{1/2} \\ &\times \begin{Bmatrix} S' & 1 & S \\ M_S' & M_S - M_S' & M_S \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_1 & S & S_2 \\ S' & S_1 & 1 \end{Bmatrix} \delta_{S_1 S_1'} \delta_{S_2 S_2'} \delta_{A_{w_1} A_{w_1}'}, \end{aligned} \quad (21)$$

wo $\begin{Bmatrix} S_1 & S & S_2 \\ S' & S_1 & 1 \end{Bmatrix}$ ein 6j-Symbol ist, s. z. B. [18].

Die Coulomb-Wechselwirkung in erster störungstheoretischer Näherung

Bei großen Molekülabständen kann der Coulomb-Operator \hat{V}_{ab} nach Multipolen entwickelt und auf wenige Glieder beschränkt werden. Die allgemeine Entwicklung in irreduziblen Tensoroperatoren wurde von Rose [26] erhalten. Im k_1 -Koordinatensystem wird die Rose-Entwicklung besonders einfach

$$\hat{V}_{ab} = \sum_{\chi_1=0}^{\infty} \sum_{\chi_2=0}^{\infty} R^{-(\chi_1 + \chi_2 + 1)} \sum_q \frac{(-1)^{\chi_2} (\chi_1 + \chi_2)! \hat{Q}_{qa}^{\chi_1} \hat{Q}_{qb}^{\chi_2}}{[(\chi_1 + q)! (\chi_1 - q)! (\chi_2 + q)! (\chi_2 - q)!]^{1/2}}, \quad (22)$$

wo $\hat{Q}_{qa}^{\chi_1}$, $\hat{Q}_{qb}^{\chi_2}$ die sphärischen Komponenten der Multipolmomentoperatoren vom Rang χ_1 bzw. χ_2 für die Moleküle a bzw. b sind. Man erhält sie wie folgt:

$$\hat{Q}_q^{\chi} = \sum_i e_i r_i^{\chi} \sqrt{\frac{4\pi}{2\chi + 1}} Y_q^{\chi}(\vartheta_i, \varphi_i) = \sum_i \hat{Q}_q^{\chi}(r_i, \vartheta_i, \varphi_i). \quad (23)$$

Hier ist e_i die Ladung des i -ten Molekülteils, r_i , ϑ_i , φ_i sind die Kugelkoordinaten dieses Teils in einem zu k_1 parallelen System, dessen Ursprung im Molekülzentrum liegt. Diese Definition der Multipolmomente steht auch in [20]. Für unser System sind am wichtigsten die Dipol-Dipol- und Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen. Die entsprechenden Operatoren sind

$$\hat{V}_{ab \text{ dip.}} = -\frac{2}{R^3} \sum_q \frac{1}{(1-q)!(1+q)!} \hat{Q}_{qa}^1 \hat{Q}_{qb}^1, \quad (24)$$

$$\hat{V}_{ab \text{ quadr.}} = \frac{24}{R^5} \sum_q \frac{1}{(2-q)!(2+q)!} \hat{Q}_{qa}^2 \hat{Q}_{qb}^2. \quad (25)$$

Für ein Atom mit $L \neq 0$ und einem homodiatomaren Molekül erhält man in erster störungstheoretischer Näherung eine Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung.

In unserem Modell ergibt sich das Quadrupolmoment des Atoms aus den gemittelten Abstandsquadraten der äußersten Elektronen. Der theoretische Wert des Molekülquadrupolmoments ist sehr empfindlich gegen Näherungen in den Wellenfunktionen. Daher gibt es keine einfachen Abschätzungsmethoden wie beim Atom. Für $A \neq 1$ ist die Größe

$$Q = \langle \Gamma \tilde{A} \gamma | \hat{Q}_0^2 | \Gamma \tilde{A} \gamma \rangle = \langle \Gamma - \tilde{A} \gamma | \hat{Q}_0^2 | \Gamma - \tilde{A} \gamma \rangle \quad (26)$$

wesentlich, wo \hat{Q}_0^2 im k_2 -System angegeben wird. In [27] sind theoretische und experimentelle Q -Werte für die Gleichgewichtsabstände ϱ_0 zahlreicher Moleküle im Elektronengrundzustand angegeben. Experimentelle und theoretische Quadrupolmomente angeregter Elektronenzustände fehlen praktisch in der Literatur. Vernachlässigt man die Änderung der Elektronendichte und des Gleichgewichtsabstands beim Übergang zu angeregten Zuständen, so zeigt die Hartree-Fock-Näherung leicht, daß der Q -Wert für alle drei aus der Konfiguration $(\lambda_w)^2$ hervorgehenden Terme gleich ist. Daher kann für die Wechselwirkung eines Moleküls in irgendeinem der zu $(\lambda_w)^2$ gehörenden Zustände mit einem Atom der Q -Wert für den Grundzustand verwendet werden. Für $A=1$ ist das Matrixelement $\langle \Pi_w 1 \gamma | \hat{Q}_2^2 | \Pi_w^{-1} \gamma \rangle$ nicht gleich 0. Diesen Fall werden wir nicht behandeln.

Die Operatoren \hat{Q}_{qa}^2 des Molekülquadrupolmoments aus (25) im k_1 -Koordinatensystem hängen mit $\hat{Q}_{q'2a}^2$ im k_2 -System wie folgt zusammen:

$$\hat{Q}_{qa}^2 = \sum_{q'} D_{qq'}^{2*}(\beta) \hat{Q}_{q'2a}^2. \quad (27)$$

Einen Beitrag zu Matrixelementen $\hat{V}_{ab \text{ quadr.}}$ der Funktionen (1) bei $A \neq 1$ gibt nur das Glied mit $q' = 0$ in (27). Mit [18]

$$D_{m0}^l(\beta) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_m^{l*}(\beta, 0) \quad (28)$$

haben wir folgenden Ausdruck für die Matrixelemente $\hat{V}_{ab \text{ quadr.}}$:

$$\begin{aligned} \langle S M_S M_L A_{w_1} \tilde{A} L | \hat{V}_{ab \text{ quadr.}} | S' M'_S M'_L A_{w_1} \tilde{A}' L' \rangle &= \delta_{\tilde{A} \tilde{A}'} \delta_{S S'} \delta_{M_S M'_S} \\ &\times \delta_{S_1 S'_1} \delta_{S_2 S'_2} \frac{4\gamma}{R^5} \left[\frac{\pi}{5(2L+1)} \right]^{1/2} \frac{\begin{bmatrix} L & 2 & L \\ M'_L & M_L - M'_L & M_L \end{bmatrix}}{(2 - M_L + M'_L)!(2 + M_L - M'_L)!} \\ &\times Q_a \langle S_2 L \gamma_2 \| \hat{Q}_1^2 \| S_2 L' \gamma'_2 \rangle Y_{M_L - M'_L}^2(\beta, 0), \end{aligned} \quad (29)$$

wo $\langle S_2 L \gamma_2 \| \hat{Q}_1^2 \| S_2 L' \gamma'_2 \rangle$ Matrixelemente des Atomquadrupolmoments sind, die nach [2] durch $\langle r^2 \rangle$ ausgedrückt werden.

Dispersionswechselwirkung

Mit dem Satz 0 der Zustände der isolierten Atome und Moleküle liefert $V_{ab \text{ disp.}}$ einen Beitrag der Ordnung $1/R^6$ zur Wechselwirkungsmatrix in zweiter störungstheoretischer Ordnung. Dieser Beitrag wird Dispersionswechselwirkung

genannt. Wir nehmen an, daß die Term aufspaltung der Basis 0 klein ist gegen die Energie der Elektronenkorrelation in den isolierten Molekülen. Daher kann man in den Energieausdrücken zweiter störungstheoretischer Ordnung diese Aufspaltungen weglassen und $E_{k_1} = E_{0_1}$, $E_{k_2} = E_{0_2}$ annehmen, wo E_{0_1} und E_{0_2} tiefe Niveaus von Atom und Molekül sind, die zum Satz *O* gehören. Wir verwenden mit Mavroyannis und Stephen [28] die Formel

$$\frac{1}{a+b} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{ab}{(a^2 + \omega^2)(b^2 + \omega^2)} d\omega \quad (30)$$

und schreiben die Matrixelemente $\hat{V}_{\text{ab disp.}} = \hat{V}_{\text{ab disp. } 2}$

$$\begin{aligned} \langle S M_S S_1 k_1 S_2 k_2 | \hat{V}_{\text{ab disp.}} | S' M'_S S'_1 k'_1 S'_2 k'_2 \rangle &= \delta_{SS'} \delta_{M_S M'_S} \delta_{S_1 S'_1} \\ &\times \delta_{S_2 S'_2} \cdot \left(-\frac{1}{R^6} \right) \sum_{qq'} \frac{1}{(1-q)!(1+q)!(1-q')!(1+q')!} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \langle S_1 k_1 | \hat{\alpha}_{qq'a}^{11}(\omega) | S'_1 k'_1 \rangle \\ &\times \langle S_2 k_2 | \hat{\alpha}_{q-q'}^{11}(\omega) | S'_2 k'_2 \rangle d\omega, \end{aligned} \quad (31)$$

wo

$$\langle S k | \hat{\alpha}_{qq'}^{11}(\omega) | S k' \rangle = 2 \sum_{n \neq k, k'} \frac{(E_{S_n} - E_0) \langle S_n | \hat{Q}_q^1 | S_n \rangle \langle S_n | \hat{Q}_{q'}^1 | S k' \rangle}{(E_{S_n} - E_0)^2 + \omega^2} \quad (32)$$

die dynamische Dipolarisierbarkeit bei der imaginären Frequenz $i\omega$ ist. Somit führt das Zweizentrenproblem der Dispersionswechselwirkung Atom-Molekül auf die dynamischen Polarisierbarkeiten der isolierten Partner. Der Operator $\hat{\alpha}_{qq'}^{11}(\omega)$ in Formel (32) ergibt sich bei rotierenden Koordinatensystemen als direktes Produkt zweier irreduzibler Tensoroperatoren vom Rang 1. Für das weitere ist die Einführung irreduzibler Tensoroperatoren bequem:

$$\hat{\alpha}_{\mu}^{\chi}(\omega) = \sum_{\mu_1 \mu_2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & \chi \\ \mu_1 & \mu_2 & \mu \end{bmatrix} \hat{\alpha}_{\mu_1 \mu_2}^{11}(\omega). \quad (33)$$

Allgemein ergibt sich die Polarisierbarkeit des Atoms in einen entarteten Zustand, der bei Weglassen der Spin-Bahn-Kopplung durch Quantenzahlen S, L und γ charakterisiert ist, aus Matrixelementen $\langle SL\gamma | \hat{\alpha}^{\chi}(\omega) | SL\gamma \rangle$. Mit der Formel für die Summe dreier Clebsch-Gordon-Koeffizienten [18]

$$\begin{aligned} &\sum_{m_1, m_2, m_3} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & m_{12} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_3 & j_2 & j_{32} \\ m_3 & m_2 & m_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_{32} & j_1 & j \\ m_{32} & m_1 & m \end{bmatrix} \\ &= [(2_{j_{12}} + 1)(2_{j_{32}} + 1)]^{1/2} (-1)^{2j} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{32} \end{Bmatrix} \begin{bmatrix} j_{12} & j_3 & j \\ m_{12} & m_3 & m \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (34)$$

erhalten wir folgenden Ausdruck für die irreduziblen Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle SL\gamma | \hat{\alpha}^{\chi}(\omega) | SL\gamma \rangle &= (2\chi + 1)^{\frac{1}{2}} (-1)^{L+\chi} \sum_{L'\gamma'} \frac{E_{SL'\gamma'} - E_{SL\gamma}}{(E_{SL'\gamma'} - E_{SL\gamma})^2 + \omega^2} \\ &\times (-1)^{L'} \begin{Bmatrix} L' & 1 & L \\ \chi & L & 1 \end{Bmatrix} |SL\gamma | \hat{Q}^1 | SL'\gamma' \rangle|^2. \end{aligned} \quad (35)$$

Dabei ist

$$\langle SL\gamma | \hat{\alpha}^0(\omega) | SL\gamma \rangle = -\sqrt{3(2L+1)} \alpha(SL\gamma), \quad (36)$$

wo

$$\alpha(SL\gamma) = \sum_{M_S M_L} \frac{1}{(2S+1)(2L+1)} \langle SL\gamma M_S M_L | \hat{\alpha}_{00}^{11}(\omega) | SL\gamma M_S M_L \rangle,$$

die über alle entarteten Zustände gemittelte Atompolarisierbarkeit in einem elektrischen Feld längs der z -Achse ist. Für Atomzustände mit $L=0$ ist nur das Matrixelement $\langle 0S\gamma | \hat{\alpha}^0(\omega) | 0S\gamma \rangle$ von 0 verschieden.

Beim homodiatomaren Molekül müssen wir vom Koordinatensystem k_1 , in dem wir bisher alle Formeln geschrieben haben, zum System k_2 übergehen. Dabei ist

$$\hat{\alpha}_\mu^x(\omega) = \sum_{\mu'} D_{\mu\mu'}^{x*}(\beta) \hat{\alpha}_{\mu'2}^x(\omega). \quad (37)$$

Man zeigt leicht mit Hilfe der Invarianz der Rotation um die Molekülachse und der Beziehung $\hat{T}_q^{x+} = (-1)^q \hat{T}_q^x$ (hermitescher Operator), daß bei $\lambda \neq 1$ nur die Matrixelemente $\hat{\alpha}_{02}^0(\omega)$ und $\hat{\alpha}_{02}^2(\omega)$ ungleich 0 sind. Die Matrixelemente dieser Operatoren erhält man wie folgt aus den Polarisierbarkeiten $\alpha_{\parallel}(\omega)$ und $\alpha_{\perp}(\omega)$:

$$\langle \Gamma \tilde{\Lambda} S M_S | \hat{\alpha}_{0L}^0(\omega) | \Gamma \tilde{\Lambda} S M_S \rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha_{\parallel}(\omega) + 2\alpha_{\perp}(\omega)), \quad (38)$$

$$\langle \Gamma \tilde{\Lambda} S M_S | \hat{\alpha}_{02}^2(\omega) | \Gamma \tilde{\Lambda} S M_S \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} (\alpha_{\parallel}(\omega) - \alpha_{\perp}(\omega)). \quad (39)$$

Die dynamische Polarisierbarkeit ist für eine Reihe von Atomen mit kugelsymmetrischen Zuständen nach der Variationsmethode [29–31] streng berechnet worden, für das O-Atom mit der Vielteilchen-Störungstheorie [32–33].

Kürzlich erschien eine Arbeit [34], in der die dynamische Polarisierbarkeit einiger einfacher Atome von oben und unten abgeschätzt wurde.

Eine vereinfachte Abschätzung von $\langle k | \hat{\alpha}_\mu^x(\omega) | k' \rangle$ ergibt sich beim Ersatz von $(E_{S_n} - E_0)$ in (32) durch eine mittlere Störungsenergie ΔE . In dieser Näherung ist

$$\langle k | \hat{\alpha}_\mu^x(\omega) | k' \rangle = \frac{\Delta E}{(\Delta E)^2 + \omega^2} 2 \langle k | \hat{\Phi}_\mu^x | k' \rangle \quad (40)$$

mit

$$\hat{\Phi}_\mu^x = \sum_{\mu_1 \mu_2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & \chi \\ \mu_1 & \mu_2 & \mu \end{bmatrix} \hat{Q}_{\mu_1}^1 \hat{Q}_{\mu_2}^1. \quad (41)$$

Notieren wir $\hat{\Phi}_\mu^1 \equiv 0$. Berechnet man die statische Polarisierbarkeit in gleicher Näherung, so kann man $\langle k | \hat{\alpha}_\mu^x(\omega) | k' \rangle$ für $\chi \neq 1$ in der Form

$$\langle k | \hat{\alpha}_\mu^x(\omega) | k' \rangle = \frac{(\Delta E)^2}{(\Delta E)^2 + \omega^2} \langle k | \hat{\alpha}_\mu^x(0) | k' \rangle \quad (42)$$

schreiben. Bei $\chi=1$ ist der Übergang von (40) nach (41) nicht durchführbar, da $\langle k | \hat{\alpha}_\mu^1(\omega) | k' \rangle \equiv 0$ in der gewählten Näherung. ΔE entspricht größenordnungsmäßig der Energie der ersten Resonanzanregung. London [35] schlug vor, ΔE gleich der Ionisierungsenergie des Moleküls zu setzen. Mavroyannis und Stephan [28] untersuchten ein kugelsymmetrisches Atom, setzten $\alpha(\omega)$ als $a(b + \omega^2)^{-1}$ an und erhielten unter der Bedingung, daß der Ausdruck für $\omega \rightarrow 0$ und $\omega \rightarrow \infty$

gegen die richtigen Grenzen geht, daß $\Delta E = \sqrt{\frac{n}{\tilde{\alpha}}}$, wo α die statische Atom-
polarisierbarkeit und n die Elektronenzahl im Atom ist. Der Vergleich mit
experimentellen Daten und strengen Rechnungen zeigt, daß man bei Vielelek-
tronenatomen die besten Ergebnisse erhält, wenn n gleich der Zahl der Elektronen
ist, deren Übergänge das Atomspektrum bis zur Ionisierung ergeben (gewöhnlich
die Elektronen der höchsten Schale). Diese Näherung wurde zuerst von Slater
und Kirkwood erhalten [36]. Für ein Atom in einem bahntarteten Zustand ist
die Formel (40) zur Abschätzung der Dispersionswechselwirkung bequemer.
Zur Berechnung der Matrixelemente $\hat{\Phi}_\mu^x$ benutzen wir das in [2] beschriebene
Atommodell. Dabei sind in \hat{Q}_μ^1 nur die Koordinaten der Valenzelektronen ein-
zusetzen. Ein äquivalentes Verfahren benutzten Callaway und Bauer [37] zur
Berechnung der Dispersionswechselwirkung eines bahntarteten Atoms mit
einem kugelsymmetrischen. Dieses Modell entspricht der Slater-Kirkwood-
Näherung darin, daß die Atompolarisierbarkeit durch die Valenzelektronen
bestimmt wird. Haben wir eine Valenzschale $(\tilde{n}l)^n$, so geben Glieder der Form
 $\hat{Q}_{\mu_1}^1(r_i, \vartheta_i, \varphi_i) \hat{Q}_{\mu_2}^1(r_j, \vartheta_j, \varphi_j)$ für $i \neq j$ keinen Beitrag zum Matrixelement $\hat{\Phi}_\mu^x$, weil
 $\hat{Q}_\mu^1(r, \vartheta, \varphi)$ ein ungerader Operator ist. Daher errechnen sich die Matrixelemente
des Operators zu

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}_\mu^x &= \sum_{i=1}^n \sum_{\mu_1 \mu_2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & \chi \\ \mu_1 & \mu_2 & \mu \end{bmatrix} \hat{Q}_{\mu_1}^1(r_i, \vartheta_i, \varphi_i) \hat{Q}_{\mu_2}^2(r_i, \vartheta_i, \varphi_i) \\ &= - \begin{bmatrix} 1 & 1 & \chi \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \sum_{i=1}^n r_i^{2-x} \hat{Q}_\mu^x(r_i, \vartheta_i, \varphi_i). \end{aligned} \quad (43)$$

In (43) setzten wir die Elektronenladung -1 und die bekannte Formel für das
Produkt zweier Kugelfunktionen ein

$$Y_{m_1}^{l_1}(\vartheta, \varphi) \cdot Y_{m_2}^{l_2}(\vartheta, \varphi) = \sum_l \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)}} \begin{bmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m_1+m_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} Y_{m_1+m_2}^l(\vartheta, \varphi). \quad (44)$$

Für die Matrixelemente $\hat{\alpha}_\mu^x(\omega)$ haben wir mit dieser Näherung

$$\langle SL(\tilde{n}l)^n \| \hat{\alpha}^0(\omega) \| SL(\tilde{n}l)^n \rangle = -2n \langle r^2 \rangle \sqrt{\frac{2L+1}{3}} \frac{\Delta E}{(\Delta E)^2 + \omega^2}, \quad (45)$$

$$\langle SL(\tilde{n}l)^n \| \hat{\alpha}^2(\omega) \| SL(\tilde{n}l)^n \rangle = -2 \sqrt{\frac{2}{3}} \langle SL(\tilde{n}l)^n \| \hat{Q}^2 \| SL(\tilde{n}l)^n \rangle \times \frac{\Delta E}{(\Delta E)^2 + \omega^2}. \quad (46)$$

Mit Hilfe der Symmetrieeigenschaften der Clebsch-Gordon-Koeffizienten zeigt
man leicht, daß die Dispersionswechselwirkung von Atom und homodiatomarem
Molekül bei $A \neq 1$ allgemein durch 4 Parameter bestimmt wird: $\varepsilon(00)$, $\varepsilon(22)$,
 $\varepsilon(02)$ und $\varepsilon(20)$, wo

$$\varepsilon(\chi_1 \chi_2) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega \langle \Gamma \tilde{A} S_1 M_{S_1} | \hat{\alpha}_{02a}^{\chi_1}(\omega) | \Gamma \tilde{A} S_1 M_{S_1} \rangle \langle S_2 L_2 \gamma_2 \| \hat{\alpha}_b^{\chi_2}(\omega) \| S_2 L_2 \gamma_2 \rangle. \quad (47)$$

Die Ausdrücke für die Matrixelemente von $\hat{V}_{\text{ab disp.}}$ sind

$$\begin{aligned} \langle SM_S M_L \Gamma \tilde{A} L | \hat{V}_{\text{ab disp.}} | SM_S M'_L \Gamma \tilde{A}' L \rangle &= -\delta_{\tilde{A}\tilde{A}'} \frac{1}{R^6} \sum_{\chi_1 \chi_2} \sum_{qq'} \varepsilon(\chi_1 \chi_2) \times \begin{bmatrix} 1 & 1 & \chi_1 \\ q & q' & q+q' \end{bmatrix} \\ &\times \begin{bmatrix} 1 & 1 & \chi_2 \\ -q & -q' & -q-q' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L & \chi_2 & L \\ M_L & -q-q' & M'_L \end{bmatrix} [(1+q)!(1-q)!(1-q'!(1+q')^{-1} \\ &\times \sqrt{\frac{4\pi}{(2\chi_1+1)(2L+1)}} Y_{M_L-M'_L}^{\chi_1}(\beta, 0). \end{aligned} \quad (48)$$

Austauschwechselwirkung

Zur Berechnung der Matrixelemente von $\hat{V}_{\text{Aust.}}$ nach Formel (12) braucht man die Funktionen $\Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2 e}$, die die Elektronenkorrelation in Atom und Molekül berücksichtigen. Entsprechend der Annahme 4 ziehen wir nur Einelektronenpermutationen zwischen Atom und Molekül in Betracht und berechnen den Einfluß ihrer Korrelation auf die entsprechenden Einelektronenschwänze der Atom- und Molekülwellenfunktionen (in (12) konkret für die Permutation der Elektronen 1a und 1b). Nach Annahme 4a kann man in dem Bereich des Konfigurationenraums, der dem Aufenthalt der Elektronen bei ihrem Molekül bzw. Atom entspricht, $\Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2 e} \simeq \Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2}$ setzen. Mit den Ausdrücken (14) und (19) für die Wellenfunktionen von Atom und Molekül wird $\Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2}$ zum Produkt $\varphi_{\tilde{m}_2}^{\lambda w \alpha_a}(\mathbf{r}_{1a}) \cdot \varphi_{\tilde{m}_2}^{1\alpha_b}(\mathbf{r}_{1b})$. Die Molekülorbitale $\varphi_{\tilde{m}_2}^{\lambda w \alpha_a}(\mathbf{r})$ setzen wir in Einzentrennäherung an. Die axiale Symmetrie des zweiatomigen Moleküls wirkt sich in dieser Näherung so aus, daß wir erstens die Kugelfunktionen nach der Molekülachse quanteln und zweitens in (19) nur zweifache Entartung der Niveaus zu gegebenem λ_w zulassen. Beim Übergang zur Quantisierung nach der z_1 -Achse des k_1 -Koordinatensystems haben wir

$$\varphi_{\tilde{m}_2}^{\lambda w \alpha_a} = \sum_{m_1} D_{m_1 \tilde{m}_2}^l(\tilde{\beta}) \varphi_{m_1}^{\lambda w \alpha_a}, \quad (49)$$

wo die $\varphi_{m_1}^{\lambda w \alpha_a}$ der Quantisierung nach z_1 entsprechen und die Beziehung von l zur Symmetrie der Einelektronenmolekülorbitale oben erklärt wurde. So geht $\Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2}$ in die Funktionen $\varphi_{m_1}^{\lambda w \alpha_a}(\mathbf{r}_{1a}) \varphi_{\tilde{m}_2}^{1\alpha_b}(\mathbf{r}_{1b})$ über. Da $\Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2 e}$ die Korrelation der Elektronen 1a und 1b im Gebiet zwischen Atom und Molekül berücksichtigt, erhält man aus $\Psi_{M_S k_1 k_2}^{SS_1 S_2}$ für $\varphi_{m_1}^{\lambda w \alpha_a} \cdot \varphi_{\tilde{m}_2}^{1\alpha_b}$ noch $\varphi_{m_1 \tilde{m}_2}^{\lambda w \alpha_a 1\alpha_b}(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{1b})$, was nicht mehr ein Produkt von Funktionen ist, die allein von \mathbf{r}_{1a} bzw. \mathbf{r}_{1b} abhängen. Die Funktion $\varphi_{m_1 \tilde{m}_2}^{\lambda w \alpha_a 1\alpha_b}$ ist durch die exakte Lösung des Problems zweier gekoppelter Elektronen im Feld der Atom- und Molekülrümpfe zu bestimmen. Dabei setzt man mit demselben Fehler, den die Einzentrennäherung bringt, dieses Feld im Bereich der z_1 -Achse, woher der Hauptbeitrag zum Austauschintegral kommt, axialsymmetrisch an. Daher sind die Funktionen $\varphi_{m_1 \tilde{m}_2}^{\lambda w \alpha_a 1\alpha_b}(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{1b})$ gleich den entsprechenden Funktionen, die in [6] für die Wechselwirkung zweier Atome bei großen Abständen erhalten wurden. Damit erhält man aus Formel (12) leicht

folgenden Ausdruck für die Matrixelemente $V_{\text{Aust.}}$:

$$\begin{aligned}
 \langle SM_S M_L \Gamma \tilde{A} L | \hat{V}_{\text{Aust.}} | S' M'_S M'_L \Gamma' \tilde{A}' L' \rangle &= \delta_{SS'} \delta_{M_S M'_S} n_a n_b \\
 &\times \sum_{S_2^L} \sum_{S_1^{\Gamma''}} G_{S_1^{\Gamma''}}^{S_1^{\Gamma}} G_{S_1^{\Gamma''}}^{S_1^{\Gamma'}} G_{S_2^L}^{S_2^L} G_{S_2^L}^{S_2^L'} (-1)^{S_2+S_2'-2S_2'} \\
 &\times [(2S_1+1)(2S_2+1)(2S_1'+1)(2S_2'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} S_1'' & \frac{1}{2} & S_1 \\ \frac{1}{2} & S_2'' & S_2 \\ S_1' & S_2' & S \end{Bmatrix} \\
 &\times \sum_{M_L'' m_2 m_2'} \sum_{m_1 m_1'} \sum_{\tilde{A}'' \tilde{\lambda} \tilde{\lambda}'} \begin{bmatrix} L'' & 1 & L \\ M_L'' & m_2 & M_L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L'' & 1 & L \\ M_L'' & m_2' & M_L \end{bmatrix} \\
 &\times \begin{bmatrix} \Gamma'' & \lambda_w & \Gamma \\ \tilde{A}'' & \tilde{\lambda} & \tilde{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Gamma'' & \lambda_w & \Gamma' \\ \tilde{A}'' & \tilde{\lambda}' & \tilde{A}' \end{bmatrix} D_{m_1 \tilde{\lambda}}^{l*}(\beta) D_{m_1' \tilde{\lambda}'}^l(\beta) \\
 &\times \langle l \alpha_a m_1; \tilde{n} p \alpha_b m_2 | J | l \alpha_a' m_1'; \tilde{n} p \alpha_b' m_2' \rangle, \\
 \text{wo } \begin{Bmatrix} S_1'' & \frac{1}{2} & S_1 \\ \frac{1}{2} & S_2'' & S_2 \\ S_1 & S_2 & S \end{Bmatrix}, & \text{ 9j-Symbole sind und } \langle l \alpha_a m_1; \tilde{n} p \alpha_b m_2 | J | l \alpha_a' m_1'; \tilde{n} p \alpha_b' m_2' \rangle \text{ Zwei-}
 \end{aligned} \tag{50}$$

elektronenaustauschintegrale, die für $l=0, 1$ in [6] bestimmt worden sind.

Daraus folgt, daß die Integrale $\langle l \alpha_a 0; \tilde{n} p \alpha_b 0 | J | l \alpha_a' 0; \tilde{n} p \alpha_b' 0 \rangle$ (in der Quantenchemie σ -Integrale genannt) wesentlich größer sind als die übrigen. Setzt man in (50) nur diese Integrale ein, so werden die Matrixelemente $\hat{V}_{\text{Aust.}}$ diagonal bezüglich der Quantenzahlen M_L , und wir erhalten die oben erwähnte Axialnäherung. In dieser Näherung erhält man leicht, mit den Symmetrieeigenschaften der Rotationsmatrizen $D_{mm}^l(\beta)$ und den Koeffizientenwerten von $\begin{bmatrix} \Gamma'' & \lambda_w & \Gamma \\ \tilde{A}'' & \tilde{\lambda} & \tilde{A} \end{bmatrix}$ und $G_{S^{\Gamma}}^{S^{\Gamma'}}$, folgenden Ausdruck für die Matrixelemente $\hat{V}_{\text{Aust.}}$:

$$\begin{aligned}
 &\langle SM_S M_L A_w \tilde{A} L | \hat{V}_{\text{Aust.}} | SM_S M_L A_w \tilde{A}' L' \rangle \\
 &= \langle SM_S M_L A_w - \tilde{A} L | \hat{V}_{\text{Aust.}} | SM_S M_L A_w - \tilde{A}' L' \rangle, \\
 &\langle SM_S M_L \Sigma_w^+ L | \hat{V}_{\text{Aust.}} | SM_S M_L \Sigma_w^- L' \rangle = 0, \\
 &\langle SM_S M_L \Sigma_w^\pm L | \hat{V}_{\text{Aust.}} | SM_S M_L A_w \tilde{A}' L' \rangle \\
 &= \pm \langle SM_S M_L \Sigma_w^\pm L | \hat{V}_{\text{Aust.}} | SM_S M_L A_w - \tilde{A}' L' \rangle.
 \end{aligned} \tag{51}$$

5. Schlußfolgerung

Die hier beschriebene Methode zur Termberechnung für ein dreiatomiges System ist nur bei hinreichend großen Abständen R zwischen Atom und zweiatomigem Molekül brauchbar, wo die Elektronenfunktionen des Systems genau genug durch eine Heitler-Rumer-Struktur darstellbar sind. Bei Verkleinerung von R sind Wechselwirkungen der Strukturen zu beachten; die Methode kann für diesen Fall verallgemeinert werden, verliert jedoch dabei die Einfachheit der Austauschintegralberechnung. Bei noch kleinerem R wird die Wechselwirkung der Strukturen so stark, daß in nullter Näherung die Methode der Molekülzustände (MO) ohne Konfigurationswechselwirkung zweckmäßig ist. Der Übergang zwischen beiden Methoden kann nur durch Lösen der Säkulargleichungen mit Konfigurations- und Strukturwechselwirkung verfolgt werden. Solche Arbeiten sind recht selten, und wir weisen nur auf eine hin [38], in der die Energie-

flächen für H_2 ($^1\Sigma_g^+$) + $O(^3P)$; $O(^1D)$ berechnet wurden. Die dort formulierte Einzentrennäherung ergibt, daß die Austauschwechselwirkung für alle Zustände, die aus $^1\Sigma_g^+ + ^3P$ und $^1\Sigma_g^+ + ^1D$ hervorgehen, zur Abstoßung von H_2 und O führt. Der Vergleich mit den Resultaten von [38] zeigt, daß die Wechselwirkung dieses Typs beim Kopplungsterm 1A_1 schon bei $R > 5$ a. E. auftritt, entsprechend einer Wechselwirkungsenergie unter 0,05 a. E. Diese Zahlen verdeutlichen den Anwendungsbereich der angegebenen Methode, wobei in diesem Bereich die Genauigkeit die der MO-Methode mit Konfigurationswechselwirkung übertrifft.

Literatur

1. Krauss, M.: Compendium of *ab initio* calculations of molecular energies and properties. NBS Technical Note, 438 (1967).
2. Nikitin, E. E., Umanskij, S. Ja.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **13**, 91 (1969).
3. Gorkow, L. P., Pitajewskij, L. P.: D.A.N. UdSSR **151**, 822 (1963).
4. Herring, C., Flicker, M.: Physic. Rev. **134** A, 362 (1964).
5. Smirnow, B. M., Čibisow, M. I.: J. exp. theoret. Physics **48**, 940 (1965).
6. Umanskij, S. Ja., Voronin, A. I.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **12**, 166 (1968).
7. Resnikow, A. I., Umanskij, S. Ja.: Theoret. exp. Chem. **7**, 585 (1971).
8. Dashevskaya, E. D., Voronin, A. I., Nikitin, E. E.: Canad. J. Physics **47**, 1237 (1969).
9. Dashevskaya, E. D., Voronin, A. I., Nikitin, E. E.: Canad. J. Physics **47**, 981 (1969).
10. Voronin, A. I., Gordeew, E. P., Umanskij, S. Ja.: Astron. Journ. **48**, 275 (1971).
11. Nikitin, E. E., Reznikov, A. I.: Chem. Physics Letters **8**, 161 (1971).
12. Nikitin, E. E., Zembekov, A. A.: Chem. Physics Letters **9**, 213 (1971).
13. Heitler, W., Rumer, J.: Z. Physik **68**, 12 (1929).
14. Herring, C.: Rev. mod. Physics **34**, 631 (1962).
15. Herring, C.: Magnetism., Vol. 2 B, p. 2, 1966.
16. Nikitin, E. E.: Opt. i Spekr. **10**, 443 (1961).
17. Fontana, P. R.: Physic. Rev. **125**, 1597 (1961).
18. Edmonds, A. R.: Angular momentum in quantum mechanics. Princeton 1957.
19. Racah, G.: Physic. Rev. **63**, 367 (1943).
20. Sobelman, I. I.: Einführung in die Theorie der Atomspektren. Moskau 1963.
21. Nikitin, E. E., Umanskij, S. Ja.: D.A.N. UdSSR **196**, 145 (1971).
22. Bishop, D. M.: Advances in quantum chemistry, Vol. 3, p. 1, 1967.
23. Chen, Tien Chi: J. chem. Physics **29**, 347 (1958).
24. Bates, D. R., Ledsham, R., Stewart, A. L.: Philos. Trans. Roy. Soc. **246**, 215 (1953).
25. Hamermesh, M.: Gruppentheorie. Moskau 1966.
26. Rose, M. E.: J. math. Physics **37**, 2153 (1958).
27. Stogrin, D. E., Stogrin, A. P.: Molecular Physics **11**, 371 (1966).
28. Mavroyannis, C., Stephen, M. J.: Molecular Physics **5**, 629 (1962).
29. Chan, Y. M., Dalgarno, A.: Molecular Physics **9**, 349 (1965).
30. Chan, Y. M., Dalgarno, A.: Molecular Physics **9**, 525 (1965).
31. Dalgarno, A.: Advances in chemical physics, Vol. 12, p. 143, 1968.
32. Kelly, H. P.: Physic. Rev. **144**, 39 (1966).
33. Kelly, H. P.: Physic. Lett. **29** A, 30 (1969).
34. Langhoff, P. W., Gordon, R. G., Karplus, M.: J. chem. Physics **55**, 2126 (1971).
35. London, F.: Z. physik. Chem. B **11**, 222 (1930).
36. Slater, J. C., Kirkwood, J. G.: Physic. Rev. **37**, 682 (1931).
37. Callaway, J., Bauer, E.: Physic. Rev. A **140**, 1072 (1965).
38. Jangi, R. A., Badez, R. F. W.: J. chem. Physics **55**, 5369 (1971).

Professor Dr. E. E. Nikitin
 Institute of Chemical Physics
 Academy of Sciences
 Vorobyevskoye chaussee 2-6
 Moscow, V-334
 UdSSR