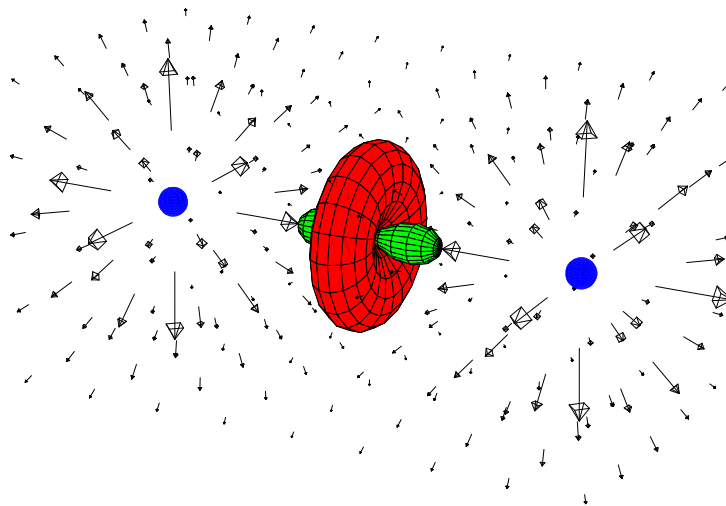


Eine $ds\sigma$ -Ligandenfeldtheorie für lineare MX_2 -Moleküle

Dissertation von Michael Vogel

vom

8. Mai 2005



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
1.1	Die MX_2 -Moleküle	7
2	Gruppentheorie	10
2.1	Grundlagen der Gruppentheorie	11
2.1.1	Begriffe, Definitionen und Beispiele	11
2.1.2	Untergruppen und Nebenklassen	15
2.1.3	Konjugierte Elemente, Klassen und invariante Untergruppen	17
2.1.4	Das direkte und das semidirekte Produkt	19
2.2	Darstellungen von Gruppen	20
2.2.1	Die Definition der Darstellung	20
2.2.2	Äquivalente Darstellungen, Charaktere	21
2.2.3	Beispiele, Addition von Darstellungen	22
2.2.4	Reduzible und irreduzible Darstellungen	24
2.2.5	Die Orthogonalitäts-Relationen	27
2.2.6	Zerlegung reduzierbarer Darstellungen	30
2.2.7	Die Darstellung eines direkten Produktes	32
2.3	Die Konstruktion von Darstellungen	33
2.3.1	Invarianz von Funktionen und Operatoren	37
2.3.2	Konstruktion der Basis irred. Darstellungen	39
2.4	Direkte Produkte von Darstellungen	44
2.4.1	Das Kronecker-Produkt	44
2.4.2	Symmetrisierte und antisym. Darstellungen	46
2.4.3	Die Clebsch-Gordan-Entwicklung	48
2.4.4	Einfach reduzierbare Gruppen	49
2.4.5	Clebsch-Gordan-Koeffizienten	50
2.5	Kontinuierliche Gruppen	54
2.5.1	Lie-Gruppen	56
2.5.2	Die invariante Integration	58
2.5.3	Infinitesimale Operatoren	60
2.5.4	Lineare Darstellungen von Lie-Gruppen	62

3	Die Anwendung der Gruppentheorie	64
3.1	Gruppentheorie und Physik	64
3.1.1	Die Klassifikation von Wellenfunktionen, Entartung	64
3.1.2	Auswahlregeln oder verschwindende Integrale	66
3.1.3	Gekoppelte physikalische Systeme	69
3.2	Punktgruppen	72
3.2.1	Symmetrieeoperationen von Molekülen	72
3.2.2	Irreduzible Darstellungen, Charaktertabellen	74
3.2.3	Die Gruppen D_{2h} und C_{2v}	76
3.3	Die Rotations-Reflektions-Gruppe $O(3)$	80
3.3.1	Drehimpuls-Operatoren, Drehungen	80
3.3.2	Irreduzible Standard-Darstellungen von $SO(3)$	83
3.3.3	Die CG-Zerlegung und -Koeffizienten	86
3.3.4	Reelle Orbitale	87
3.3.5	Die volle Gruppe $O(3)$, Parität	89
3.4	Die axialen Symmetriegruppen $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$	90
3.4.1	Die Struktur von $C_{\infty v}$	90
3.4.2	Die Koordinaten-Transformationen von $C_{\infty v}$	93
3.4.3	Die irreduziblen Darstellungen von $C_{\infty v}$	94
3.4.4	Die Zerlegung direkter Produkte	101
3.4.5	Die Gruppe $D_{\infty h}$	109
3.5	Reduktion von Symmetrien	113
3.5.1	Die Verzweigungsregeln für $O(3)$ nach $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$	113
3.5.2	Die Verzweigungsregeln für $D_{\infty h}$ nach D_{2h}	115
3.5.3	Der Fall $D_{\infty h}$ nach $C_{\infty v}$, C_{2v} , C'_{2v}	116
3.5.4	Die Zugehörigkeit der reellen Orbitale	118
4	Die Ligandenfeldtheorie	120
4.1	Das Modell	122
4.2	Ein Elektron im Ligandenfeld	125
4.2.1	Die Multipolentwicklung des Ligandenfeldes	126
4.2.2	Durchführung der Störungsrechnung	132
4.2.3	Zusammenfassung der Ligandenfeld-Aufspaltung	143
4.2.4	Bemerkungen zur Ligandenfeld-Aufspaltung	145
4.3	Zwei Elektronen im Ligandenfeld	151
4.3.1	Slater-Determinanten	152
4.3.2	Konfigurationen und Terme	155
4.3.3	Zwei nicht-äquivalente Elektronen	158
4.3.4	Zwei äquivalente Elektronen	161
4.3.5	Die Auf- und Absteige-Operatoren für Spins \hat{S}_{\pm}	164
4.3.6	Der Operator \hat{J}_z bzw. \hat{L}_z	165
4.3.7	Zusammenfassung der Zwei-Teilchen-Zustände	167
4.3.8	Matrizelemente zwischen 2er Slater-Determinanten	169

4.3.9	Relationen zwischen Zweiteilchen-Integralen	174
4.3.10	Slater-Condon- und Racah-Parameter	179
4.3.11	Term-Energien, Konfigurationswechselwirkung	183
4.3.12	Die Theorie für TiX_2	189
4.4	Drei Elektronen im Ligandenfeld	191
4.4.1	Drei-Teilchen-Zustände	192
4.4.2	Zusammenfassung der drei-Teilchen-Zustände	196
4.4.3	Die Matrixelemente, Slater-Regeln	198
4.4.4	Die Theorie für VX_2	202
5	Einige Überlegungen zu MX_2-Molekülen	204
5.1	Die MX_2 -Molekülorbitale	204
5.1.1	Das zentrale M-Atom	205
5.1.2	Die zwei Halogene F_2 und Cl_2	206
5.1.3	Das Molekül MX_2	210
5.2	Kleine elastische Schwingungen	213
5.2.1	Die longitudinalen Schwingungen	217
5.2.2	Die Biege-Schwingung	219
6	Die numerischen Methoden	220
6.1	Die Berechnung der Ausgangsorbitale	221
6.1.1	Die Hartree-Fock- oder SCF-Methode	221
6.1.2	Die MCSCF-Methode	223
6.2	Die Berechnung der Energien mit MRCI	225
6.3	Die Verwendung reeller Orbitale	232
6.4	Spineigenfunktionen	232
6.5	Symmetrien und ihre Gewährleistung	235
6.5.1	Die Projektionsmethode gegen Kontaminationen	236
6.5.2	Die Zustands-Mittelung gegen Kontaminationen	242
6.6	Die atomaren Ausgangsbasen	243
6.7	Der Ablauf der Rechnungen	247
7	Die Rechnungen und ihre Auswertung	249
7.1	Die Wahl des Basissatzes, Genauigkeit	249
7.1.1	Der Basissatz für das M-Atom	250
7.1.2	Der Basissatz für die Halogene	256
7.1.3	Das Problem der Genauigkeit	258
7.2	Die Konfigurationen der MX_2 -Rechnungen	261
7.2.1	Die Konfiguration der Rechnungen für Schritt i)	262
7.2.2	Die Konfiguration der Rechnungen für Schritt ii)	266
7.2.3	Die Konfiguration der Rechnungen für Schritt iii)	268
7.2.4	Die Konfiguration der Rechnungen für Schritt iv)	269
7.3	Die Ergebnisse zu TiF_2	270

7.3.1	Die symmetrischen Potentialkurven	270
7.3.2	Die antisymmetrischen Potentialkurven	276
7.3.3	Die Biege-Potentialkurve	278
7.3.4	Die Anregungsenergien	280
7.4	Die Ligandenfeldtheorie für TiF_2	282
7.5	Diskussion und Vergleich mit bekannten Ergebnissen zu TiF_2 . . .	286
7.6	Die Ergebnisse zu TiCl_2	289
7.6.1	Die symmetrischen Potentialkurven	289
7.6.2	Die antisymmetrische Frequenz	291
7.6.3	Die Biege-Frequenz	291
7.6.4	Die Anregungsenergien	293
7.7	Die Ligandenfeldtheorie für TiCl_2	294
7.8	Diskussion und Vergleich mit bekannten Ergebnissen zu TiCl_2 . .	295
7.9	Die Ergebnisse zu VF_2	297
7.9.1	Die symmetrischen Potentialkurven	297
7.9.2	Die antisymmetrische Frequenz	301
7.9.3	Die Biege-Frequenz	301
7.9.4	Die Anregungsenergien	302
7.10	Die Ligandenfeldtheorie für VF_2	304
7.11	Diskussion und Vergleich mit bekannten Ergebnissen zu VF_2 . . .	309
7.12	Die Ergebnisse zu VCl_2	310
7.12.1	Die symmetrischen Potentialkurven	310
7.12.2	Die antisymmetrische Frequenz	312
7.12.3	Die Biege-Frequenz	312
7.12.4	Die Anregungsenergien	313
7.13	Die Ligandenfeldtheorie für VCl_2	315
7.14	Diskussion und Vergleich mit bekannten Ergebnissen zu VCl_2 . . .	317
8	Zusammenfassung, Kritik und Ausblick	319
8.1	Zusammenfassung	319
8.2	Erkenntnisse aus der Betrachtung	320
8.3	Kritik und Ausblick	321
A		322
A.1	Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten von $C_{\infty v}$	322

Kapitel 1

Einleitung

Im Rahmen meiner Doktorarbeit betrachte ich die elektronische Struktur linearer MX_2 -Moleküle. Dabei wurden die Energien der untersten elektronischen Zustände berechnet und im Rahmen einer speziell entwickelten Ligandenfeld-Theorie interpretiert bzw. reproduziert. Die Energien wurden mit der MRCI-Methode berechnet, wobei als Ausgangspunkt natürliche Orbitale mit Hilfe der MC-SCF-Methode konstruiert wurden. Neben diesen Anregungsenergien wurden auch die charakteristischen Schwingungsfrequenzen und die Dissoziationsenergien der betrachteten Systeme bestimmt. Die betrachteten MX_2 -Moleküle sind jeweils die Difluoride und Dichloride von Titan und Vanadium. Im einzelnen werden folgende Moleküle betrachtet:

- i) **TiF_2 und TiCl_2**
- ii) **VF_2 und VCl_2**

Aus chemischer Sicht sind die MX_2 -Moleküle ionische Salze, in denen zwei X^- -Ionen (X^- als F^- oder Cl^-) an ein M^{2+} -Übergangsmetall-Ion gebunden sind. Man sagt auch, daß das Übergangsmetall als “positiv 2-wertig” und die Halogene als “negativ 1-wertig” vorliegen. Die Bindung wird als fast vollkommen ionisch angenommen, was bedeutet, daß nahezu nur die elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen die Bindung bewirken und kaum Überlapp zwischen den X^- - und M^{2+} -Wellenfunktionen besteht.

In der Literatur sind diese Moleküle als Problemfälle für Theorie und Experiment bekannt. Im Experiment erweisen sich diese Moleküle als sehr empfindlich gegenüber äußeren Einflüssen und sind oft schwer einzeln zu vermessen, da sie zur Dimerbildung neigen. Die Rotations- und Vibrationsspektren bilden einen undurchdringlichen Wald von dicht liegenden Linien [1], [2]. Aufgrund dieser Eigenschaft ist es extrem schwer, die Anregungsenergien zu identifizieren [3], [4]. Trotzdem kristallisiert sich eine Termreihenfolge heraus, die mit der Standard-Ligandenfeldtheorie nicht zu erklären ist, auch wenn man sie an die lineare Symmetrie anpasst [5]. Aus diesem Grund sind diese Systeme für die Theorie so

problematisch. Nun wurde eine sehr ausführliche Arbeit zu diesen Molekülen von S.G. Wang und W.H.E. Schwarz unter Verwendung von Dichte-Funktional-Methoden zur numerischen Berechnung der Energien verfasst [6]. Diese Arbeit ist ein wichtiger Übersichtsartikel zu diesem Thema, doch die Genauigkeit der Energie-Werte ist bei der DFT bekanntermaßen nicht so hoch wie bei der MRCI. Außerdem treten in diesen Rechnungen empirische Parameter auf, die so gewählt werden können, daß man sich an einem „Vorgabe-Ergebnis“ orientieren kann. Diese Eingriffsmöglichkeit ist bei der MRCI nicht gegeben. Die hier benutzten **ab-initio**-Methoden liefern nach Wahl der Geometrie, der atomaren Basis und dem Umfang der Betrachtung die gesuchten Werte. Es gibt viele Ergebnisse zu NiX_2 - und CuX_2 -Molekülen, aber keine MRCI-Ergebnisse zu den vier hier betrachteten Systemen.

Damit hier nicht nur eine Liste von Zahlen angegeben wird, deren Informationsinhalt über das System sehr dürftig ist, entwickelte sich während der Arbeit an diesen Molekülen die Idee für eine gezielt modifizierte Ligandenfeldtheorie. Mit Hilfe dieser im folgenden beschriebenen Theorie konnte die bis dahin unzureichende LFT repariert und die problematische Reihenfolge der Termenergien dieses Systems erfolgreich erklärt werden. Zur Beschreibung der Energien dieses Systems werden einige Parameter benutzt, die dem Vergleich mit bekannten Ergebnisse aus der Atomphysik standhalten. Außerdem erlaubt die reine Tatsache, daß diese Theorie erfolgreich ist, einen besseren Einblick in die elektronische Struktur der betrachteten Systeme und läßt Gemeinsamkeiten und Prinzipien erkennen, die in einer Liste noch so genauer Zahlen nicht zu erkennen wären. Die vorliegende Arbeit fährt somit zweigleisig und ergänzt die üblichen numerischen Betrachtungen mit einer konsistenten Modellbildung.

1.1 Die MX_2 -Moleküle

Bei der üblichen numerischen Bestimmung der elektronischen Struktur von Molekülen macht man sich zu nutze, daß Kerne um 4 Größenordnungen schwerer sind, als Elektronen. Man geht davon aus, daß die Kerne gegenüber den Elektronen als quasistatisch angesehen werden können und vernachlässigt ihre kinetische Energie. Diese Annahme ist als **Born-Oppenheimer-Näherung** (siehe z.B. [7]) bekannt und wird nahezu überall in der Quantenchemie verwendet. Auf diese Weise gehen die Kernkoordinaten nur als Parameter in die Wellenfunktion der Elektronen ein. Der Hamilton-Operator für die Elektronen eines Moleküls nach

der Born-Oppenheimer-Näherung lautet:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{Mol.} = & - \sum_{i=1}^{n_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^{n_e} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \dots \\ & + \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j>i}^{n_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \hat{\mathcal{H}}_{SB}. \end{aligned} \quad (1.1.1)$$

In diesem Hamiltonian bezeichnen die Indizes i, j Elektronen und die Indizes A, B Atome. Die Vektoren $\vec{r}_{i,j}$ sind Ortsvektoren von Elektronen und $\vec{r}_{A,B}$ sind die Ortsvektoren der Atome A, B mit den Kernladungen $Z_{A,B}$ in Einheiten der Elektronen-Ladung. Der erste Term in (1.1.1) steht für die kinetische Energie jedes Elektrons von 1 bis n_e . Der zweite Term beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen der M Atome des Moleküls. Der dritte Term beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander, während der vorletzte Term die elektrostatische Energie der Kernladungen angibt, welche laut der Born-Oppenheimer-Näherung eine Konstante ist. Der letzte Term steht für die Spin-Bahn-Kopplung, welche die erste relativistische Korrektur zum führenden nichtrelativistischen Hamiltonian ist. Es wird sich herausstellen, daß die verwendete Numerik kaum den nichtrelativistischen Hamilton-Operator behandeln kann, so daß die Spin-Bahn-Korrektur in der Ungenauigkeit der Werte untergeht, was jedoch erst später zur Sprache kommt. Der obige Hamilton-Operator wurde unter Benutzung dimensionsloser Größen, den sogenannten **atomaren Einheiten** geschrieben. Die atomaren Einheiten messen wichtige physikalische Größen, wie folgt:

Größe	atomare Einheit	Faktor
Länge	1 Bohr = $0.52918 \times 10^{-10} m$	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$
Masse	1 e^- -Masse = $9.1095 \times 10^{-31} kg$	m_e
Ladung	1 e^- -Ladung = $1.6022 \times 10^{-19} C$	e
Energie	1 Hartree = $4.3598 \times 10^{-18} J$	$E_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B}$
Drehimpuls	$1.0546 \times 10^{-34} Js$	\hbar
Dipolmoment	$8.4784 \times 10^{-30} Cm$	ea_B
elektr. Feld	$5.1423 \times 10^{11} Vm^{-1}$	$\frac{E_B}{ea_B}$
Wellenfunktion	$2.5978 \times 10^{15} m^{-3/2}$	$a_B^{-3/2}$

(1.1.2)

Neben diesen Einheiten werden noch die Einheiten:

$$\begin{aligned}
 1\text{Hartree} &= 27.211\text{eV}(\text{Elektronenvolt}) \\
 1\text{eV} &= 8065.54\text{cm}^{-1}(\text{inverse Zentimeter}) \\
 1\text{Bohr} &= 0.52918\text{\AA}(\text{Angstrom}) \\
 1\text{ea}_B(\text{atomares Dipolmoment}) &= 2.5418D(\text{Debye})
 \end{aligned}
 \tag{1.1.3}$$

benutzt, da sie in der Physik eine lange Tradition und eine anschauliche Bedeutung haben.

Der Hamilton-Operator eines allgemeinen MX_2 -Moleküls ist durch:

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{H}}_{\text{MX}_2} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \nabla_i^2 - \dots \\
 &\quad - \sum_{i=1}^{n_e} \left(\frac{Z_M}{|\vec{r}_i - \vec{R}_M|} + \frac{Z_X}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{X_1}|} + \frac{Z_X}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{X_2}|} \right) + \dots \\
 &\quad + \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j>i}^{n_e} \frac{1}{r_{ij}} + E_{\text{Kerne}} + \hat{\mathcal{H}}_{SB}
 \end{aligned}
 \tag{1.1.4}$$

gegeben, wobei im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung die konstante Abstoßungs-Energie der drei Kerne:

$$E_{\text{Kerne}} = \frac{Z_X^2}{|\vec{R}_{X_1} - \vec{R}_{X_2}|} + \frac{Z_X Z_M}{|\vec{R}_{X_1} - \vec{R}_M|} + \frac{Z_X Z_M}{|\vec{R}_{X_2} - \vec{R}_M|}
 \tag{1.1.5}$$

definiert wurde. Der Spin-Bahn-Anteil $\hat{\mathcal{H}}_{SB}$ des Hamilton-Operators wird erst später diskutiert und zunächst beiseite gelassen. Man erkennt deutlich die Anteile des allgemeinen Hamiltonians (1.1.1) wieder, welche an das vorliegende Problem angepasst wurden.

Kapitel 2

Gruppentheorie

Die Gruppentheorie ist die mathematische Theorie der Symmetrien. Sie gehört nicht zum mathematischen Standard-Wissen von Physikern und muß somit hier vorgestellt werden. Einige Aspekte über Symmetrien und Erhaltungsgrößen werden im Rahmen der Noether-Theoreme behandelt, welche Teil einer übergeordneten mathematischen Theorie sind.

Die hohe Symmetrie der hier betrachteten Moleküle führt zu zahlreichen exakten Aussagen über die Ein- und Vielteilchen-Orbitale und damit auch über die Energieeigenwerte des Systems. Auf diese Weise kann aus der hohen Symmetrie dieser Moleküle ein Vorteil gezogen werden und es wird ermöglicht, numerische (und experimentelle) Ergebnisse auf gewisse Zusammenhänge im Molekül zurückzuführen. Ohne eine Theorie sind solche numerischen Werte ohnehin nur Zahlen ohne jede Aussagekraft. Hier kommt noch hinzu, daß ein Mangel an experimentellen Daten vorliegt und somit besonders gewissenhaft vorgegangen werden mußte, um maximale physikalische Konsistenz überhaupt erhoffen zu dürfen.

Es werden hier zwar nur die nötigsten Begriffe, Definitionen und Sätze vorgestellt, aber, obwohl eine ganze Menge der Theorie weggelassen wird, sind diese absoluten Grundlagen recht umfangreich. Sie sind aber für die Erstellung von Inputfiles für lineare Moleküle und besonders für die Herleitung der Ligandenfeldtheorie unumgänglich. Zudem bildet das Wissen über die Gruppentheorie einen wesentlichen Bestandteil der Quantenchemie, wenn sie auf hohem Niveau betrieben werden soll. Alle Sätze werden ohne Beweis angegeben, da es sich hier letztlich um "Lehrbuchmathematik" handelt. Es werden jedoch die Clebsch-Gordan-Koeffizienten für die reelle sin, cos-Basis der $C_{\infty v}$ - bzw. $D_{\infty h}$ -Gruppe hergeleitet, welche sich meines Wissens nicht in der Literatur finden lassen.

Um die Methoden der Gruppentheorie kreativ anwenden zu können, braucht man ein besonders gutes Lehrbuch, welches ein tiefgehendes Wissen anschaulich vermittelt. Meiner Meinung nach eignet sich dazu am Besten das Buch von *M. Hamermesh* [8]. Zusätzlich benutzte ich noch das Standardwerk von *I. G. Kaplan* [9] und die Zusammenfassung [10] mit *Y. Tanabe* als Koautor.

2.1 Grundlagen der Gruppentheorie

2.1.1 Begriffe, Definitionen und Beispiele

Bei einer abstrakten Gruppe handelt es sich um eine Menge von *Elementen* A, B, C, \dots für die eine eindeutige Verknüpfung oder “Multiplikation” $A \cdot B$ definiert ist und folgendes gilt:

1. Wenn A und B Elemente der Menge sind, dann ist es auch das Produkt $A \cdot B$.
2. Die “Multiplikation” ist assoziativ, das heißt: $A \cdot (B \cdot C) = (A \cdot B) \cdot C$.
3. Die Menge muß ein Neutralelement E , die sogenannte *Identität* oder auch *Einheitselement* enthalten, für das $E \cdot R = R \cdot E = R$ gilt und R jedes Element der Menge sein kann.
4. Wenn P ein Element der Menge ist, dann existiert ein Element Q in dieser Menge, so daß $P \cdot Q = Q \cdot P = E$ gilt. Das Element Q wird als *Inverse* zu P bezeichnet und mit $Q = P^{-1}$ symbolisiert.

Die auf der Menge der Gruppenelemente definierte Multiplikation wird auch *Gruppenoperation* genannt und muß mit der üblichen Multiplikation nichts gemein haben. Zum Beispiel bildet die Menge der ganzen Zahlen \mathbb{Z} eine Gruppe und die Gruppenoperation ist die normale Addition. Der Einfachheit halber werde ich im folgenden die Gruppenoperation immer als:

$$AB := A \cdot B$$

schreiben.

Zwei Elemente A, B einer Gruppe *kommutieren* miteinander, wenn:

$$AB = BA$$

gilt. An den Gruppenpostulaten erkennt man, daß die Identität E mit allen Elementen der Gruppe kommutiert. Wenn alle Elemente einer Gruppe miteinander kommutieren, so nennt man die Gruppe eine *abelsche Gruppe*.

Die Anzahl der Elemente in einer Gruppe wird die *Ordnung* der Gruppe genannt. Neben der Ordnung der Gruppe haben auch Elemente einer Gruppe eine Ordnung. Man definiert positiv ganzzahlige Potenzen von Gruppenelementen nach:

$$A^m := AA \cdots A.$$

Das inverse Element A^{-1} zu A entstammt auch dieser Notation. Daraus folgt auch:

$$A^{-1} \cdot A = E = A^0.$$

Über das inverse Element lassen sich nun auch negative Potenzen definieren:

$$A^{-m} = (A^{-1})^m = (A^m)^{-1}.$$

Wenn nun alle Potenzen eines Elementes A verschieden sind, so ist dieses Element von unendlicher Ordnung. Ist dies nicht der Fall, dann gilt:

$$A^r = A^s \quad \text{mit} \quad r, s > 0, r > s.$$

Daraus folgt, daß es ein $k > 0$ gibt, für das gilt:

$$A^k = E.$$

Die kleinste Zahl $n > 0$ für die $A^n = E$ gilt, ist die Ordnung des Elementes A . Ist A von der Ordnung n , dann sind die Elemente:

$$A, A^2, \dots, A^{n-1}, A^n = E$$

alle verschieden. Es bleibt die Frage, ob noch andere Elemente durch weiteres Multiplizieren gebildet werden können, welche verneint werden kann, denn jede ganze Zahl k kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$k = sn + t, \quad 0 \leq t < n$$

und damit folgt für **jede** ganze Potenz k :

$$A^k = A^{sn+t} = A^{sn} A^t = (A^n)^s A^t = A^t.$$

Daraus erkennt man auch, daß $A^k = E$ ist, wenn k ein Vielfaches von n ist. Eine Gruppe, die aus den Potenzen eines einzelnen Elementes aufgebaut ist, wird eine *zyklische* Gruppe genannt. Zyklische Gruppen sind immer abelsch und existieren in jeder Ordnung n , da man immer die n -ten Einheitswurzeln mit der Multiplikation als Gruppenoperation zur Bildung einer Gruppe der Ordnung n verwenden kann:

$$u, u^2, \dots, u^{n-1}, 1 \quad \text{mit} \quad u := \exp\left(i\frac{2\pi}{n}\right).$$

Als nächstes möchte ich den Begriff der *Isomorphie* zweier Gruppen $\mathcal{G}, \mathcal{G}'$ an einem Beispiel demonstrieren. Die folgenden drei Gruppen zweiter Ordnung sind alle *isomorph* zueinander:

(G_1): Die Elemente sind die beiden Zahlen $E = 1, A = -1$ und die Gruppenoperation ist die übliche Multiplikation.

(G_2): Die Gruppenoperation sei die Matrixmultiplikation und die Elemente sind die beiden folgenden Matrizen:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad A = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

(G_3): Die Elemente sind die Permutationen zweier Symbole:

$$E = \left\{ \begin{array}{cc} 1 & \rightarrow 1 \\ 2 & \rightarrow 2 \end{array} \right\}, \quad E = \left\{ \begin{array}{cc} 1 & \rightarrow 2 \\ 2 & \rightarrow 1 \end{array} \right\}.$$

Man hat es hier mit drei Realisierungen einer Gruppe zweiter Ordnung zu tun, die alle zueinander *isomorph* sind. Im allgemeinen sagt man, daß zwei Gruppen gleicher Ordnung G und G' zueinander *isomorph* sind:

$$\mathcal{G} \approx \mathcal{G}',$$

wenn ihre Elemente mit einer eins-zu-eins Zuordnung verbunden werden können, die auch unter der Gruppenoperation invariant bleibt. Im Fall der obigen drei Beispiele sieht diese eins-zu-eins Zuordnung folgendermaßen aus:

$$\begin{array}{l} E \qquad \qquad A \qquad \qquad A \cdot A, \\ G_1 : \qquad 1 \qquad \qquad -1 \qquad \qquad (-1)(-1) = 1, \\ G_2 : \qquad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ G_3 : \qquad \left\{ \begin{array}{cc} 1 & \rightarrow 1 \\ 2 & \rightarrow 2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{cc} 1 & \rightarrow 2 \\ 2 & \rightarrow 1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{cc} 1 & \rightarrow 2 \\ 2 & \rightarrow 1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{cc} 1 & \rightarrow 2 \\ 2 & \rightarrow 1 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{cc} 1 & \rightarrow 1 \\ 2 & \rightarrow 2 \end{array} \right\}.$$

Die obigen Gruppen unterscheiden sich in ihren Elementen und Gruppenoperationen, aber ihre Strukturen sind gleich.

Eine wichtige Einrichtung ist die sogenannte *Gruppentabelle* oder *Multiplikationstabelle*. Dies ist eine Tabelle, die die Ergebnisse der Gruppenoperation zusammenfasst. Man benennt die Zeilen und Spalten nach den Elementen der Gruppe und schreibt an die Stelle der n-ten Zeile und m-ten Spalte das Produkt aus den Elementen, die zu dieser Zeile und Spalte gehören:

	· · ·	B
·		·
·		·
·		·
A	· · ·	AB

Dabei werden meistens die Zeilen und Spalten zur Identität E weggelassen, da sie nur eine Wiederholung der anderen Einträge sind ($EA = AE = A$). In den Zeilen und Spalten der Multiplikationstabelle darf jedes Element nur einmal vorkommen, da die Produkte eines Elementes mit allen anderen Gruppenelementen immer verschieden sein müssen. Wären zwei Produkte gleich $AC = AB$ oder $CA = BA$, dann wäre $B = C$ und nicht alle Gruppenelemente wären verschieden, was aber von vorne herein nicht zugelassen ist, da jedes Element nur einmal zählt. Ist die Gruppentabelle symmetrisch bezüglich der Hauptdiagonalen, dann und nur dann ist die Gruppe abelsch. Nichtabelsche Gruppen gibt es erst ab der Ordnung 6!

Beispiele für Gruppen:

- (1) Die n -ten Einheitswurzeln unter der Multiplikation als Gruppenoperation. Dies sind die Zahlen:

$$e^{2\pi im/n}, m = 0, 1, \dots, n - 1.$$

Man hat es mit einer zyklischen und somit abelschen Gruppe zu tun, die nur aus den Potenzen des Elementes $e^{2\pi/n}$ der Ordnung n besteht. Es ist klar, daß es nur eine zyklische Gruppenstruktur der Ordnung n gibt, denn sie sind alle isomorph zueinander. Bestehen zwei zyklische Gruppen aus den Potenzen der Elemente a und b bezüglich verschiedener Gruppenoperationen, so kann man immer die eindeutige Zuordnung $a^r \leftrightarrow b^r$ machen. Dieses Beispiel zeigt, daß es Gruppen zu jeder endlichen Ordnung n gibt.

- (2) Die Permutationen vom Grade n :

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ p_1 & p_2 & \dots & p_n \end{pmatrix}$$

bilden die fundamentale **symmetrische Gruppe**, die mit dem Symbol S_n bezeichnet wird. Die symmetrische Gruppe S_n besteht aus den $n!$ möglichen Permutationen und ist somit von der Ordnung $n!$.

- (3) Die unitäre Gruppe $U(n)$ besteht aus unitären $n \times n$ Matrizen mit der Matrixmultiplikation als Gruppenoperation. Die Unitarität $UU^\dagger = U^\dagger U = 1$ der Matrizen bewirkt, wegen $\text{Det}(U^\dagger) = \text{Det}(U^T)^* = \text{Det}(U)^*$, daß die Beträge der Determinanten dieser Matrizen 1 sind. Solche Matrizen nennt man auch *unimodular*!
- (4) Die spezielle unitäre Gruppe $SU(n)$ besteht aus unitären $n \times n$ Matrizen, deren Determinanten +1 sind.
- (5) Die orthogonale Gruppe $O(n)$ besteht aus orthogonalen und somit reellen Matrizen. Die Orthogonalität $RR^T = R^T R = 1$ führt dazu, daß wegen $\text{Det}(R^T) = \text{Det}(R)$ die Determinante dieser Matrizen ± 1 ist!
- (6) Die spezielle orthogonale Gruppe $SO(n)$, $O^+(n)$ oder R_n besteht aus orthogonalen Matrizen mit Determinante +1. Diese Matrizen bezeichnet man auch als *eigentliche Transformationen*. Zum Beispiel haben Dreh-Matrizen die Determinante +1, während Spiegel- und Inversionsmatrizen die Determinante -1 haben.

2.1.2 Untergruppen und Nebenklassen

Wählt man von den Elementen der Gruppe \mathcal{G} eine Untermenge \mathcal{H} , dann benutzt man die Notation $\mathcal{H} \subset \mathcal{G}$, um zu symbolisieren, daß \mathcal{H} in \mathcal{G} enthalten ist. Wenn diese Untermenge \mathcal{H} nun (bezüglich der selben Gruppenoperation, wie in \mathcal{G}) eine Gruppe bildet, dann sagt man, daß \mathcal{H} eine *Untergruppe* der Gruppe \mathcal{G} ist. Jede Gruppe besitzt zwei triviale Untergruppen, nämlich die Gruppe allein aus der Identität $\{E\}$ und die gesamte Gruppe \mathcal{G} selbst. Diese beiden Untergruppen werden *unechte* Untergruppen genannt. Zum Thema der Untergruppen möchte ich noch ein wichtiges Theorem angeben, welches die symmetrische Gruppe als fundamentalste endliche Gruppe identifiziert, denn die symmetrische Gruppe enthält alle möglichen Strukturen endlicher Gruppen!

Theorem (Cayley's Theorem). *Jede Gruppe \mathcal{G} der Ordnung n ist isomorph zu einer Untergruppe der symmetrischen Gruppe S_n !*

Diese Erkenntnis kommt daher, daß man jedem Element b einer Gruppe \mathcal{G} eindeutig eine Permutation zuordnen kann:

$$b \rightarrow \pi_b = \begin{pmatrix} a_1 & \dots & a_n \\ ba_1 & \dots & ba_n \end{pmatrix}. \quad (2.1.1)$$

Dabei sind $a_1 \dots a_n$ alle Elemente der Gruppe und $ba_1 \dots ba_n$ die Ergebnisse der linksseitigen Gruppenmultiplikation des Elementes b mit allen Elementen der Gruppe, was der zu b gehörenden Zeile in der Gruppentabelle entspricht. Es ist klar, daß diese eins-zu-eins Zuordnung immer gemacht werden kann und man kann zeigen, daß diese Zuordnung invariant unter der Gruppenoperation ist $\pi_c \pi_b = \pi_{cb}$, womit der Isomorphismus bereits gezeigt wäre. Die den Elementen von \mathcal{G} zugeordneten Permutationen bilden dann die gesuchte Untergruppe von S_n , die zu \mathcal{G} isomorph ist!

Als Beispiel gebe ich diesen Isomorphismus für die sogenannte V-Gruppe der Ordnung 4 (D_2) an. Die Elemente seien einfach e, a, b, c mit der Gruppentabelle:

V	e	a	b	c	
e	e	a	b	c	
a	a	e	c	b	.
b	b	c	e	a	
c	c	b	a	e	

Die zu Element a zugehörige Permutation ist einfach:

$$a \rightarrow \pi_a = \begin{pmatrix} e & a & b & c \\ a & e & c & b \end{pmatrix}.$$

Benennt man die Elemente e, a, b, c in 1, 2, 3, 4 um, dann sind die zu den Elementen gehörenden Permutationen:

$$\pi_e = \begin{pmatrix} 1234 \\ 1234 \end{pmatrix}, \pi_a = \begin{pmatrix} 1234 \\ 2143 \end{pmatrix}, \pi_b = \begin{pmatrix} 1234 \\ 3412 \end{pmatrix}, \pi_c = \begin{pmatrix} 1234 \\ 4321 \end{pmatrix}.$$

Eine weitere wichtige Erkenntnis zu Untergruppen ist das Theorem von Lagrange.

Theorem (Lagrange's Theorem). *Die Ordnung einer Untergruppe \mathcal{H} einer endlichen Gruppe \mathcal{G} ist ein Teiler der Ordnung der Gruppe \mathcal{G} .*

Dieser Satz folgt aus der Möglichkeit, eine Gruppe aus einer ihrer Untergruppen aufzubauen. Man nehme an, daß die Gruppe \mathcal{G} der Ordnung g eine Untergruppe \mathcal{H} der Ordnung h enthalte. Wenn \mathcal{H} alle Elemente von \mathcal{G} enthält, gilt $\mathcal{G} = \mathcal{H}$ und das Ergebnis $g = h$ ist trivial. Falls dies nicht der Fall ist, sei a ein Element von \mathcal{G} , welches nicht in \mathcal{H} enthalten ist. Man bezeichnet die Elemente von \mathcal{H} als E, H_1, H_2, \dots, H_h und bildet die Produkte $aE = a, aH_1, aH_2, \dots, aH_h$, die mit $a\mathcal{H}$ symbolisiert werden. Die Produkte aH_ν sind alle verschieden, denn sonst gäbe es den Fall $aH_\alpha = aH_\beta$, was $H_\alpha = H_\beta$ bedeuten würde, aber jedes Element nur einmal in \mathcal{H} vorkommt. Weiterhin ist keines der Elemente von $a\mathcal{H}$ bereits in \mathcal{H} , denn falls $aH_\alpha = H_\beta$ gelten würde, wäre ja $a = H_\beta H_\alpha^{-1}$ und somit bereits Element von \mathcal{H} , im Widerspruch zur Voraussetzung $a \notin \mathcal{H}$! Damit hat man zwei Sätze von h unterschiedlichen Elementen, nämlich \mathcal{H} und $a\mathcal{H}$, die alle in \mathcal{G} enthalten sind. Wenn diese beiden Mengen zusammen noch nicht alle Elemente von \mathcal{G} enthalten, dann geht man wieder wie anfangs vor und wählt ein Element b aus \mathcal{G} , welches weder in \mathcal{H} noch in $a\mathcal{H}$ enthalten ist. Die Menge $b\mathcal{H}$ wird h neue Elemente der Gruppe \mathcal{G} enthalten, denn falls $bH_\alpha = aH_\beta$ gelten würde, wäre ja $b = aH_\beta H_\alpha^{-1}$ ein Element von $a\mathcal{H}$ im Widerspruch zur Voraussetzung $b \notin a\mathcal{H}$! Setzt man diesen Prozess fort, so kann man die endliche Gruppe \mathcal{G} als endliche Summe von verschiedenen Sätzen von jeweils h Elementen schreiben:

$$\mathcal{G} = \mathcal{H} + a\mathcal{H} + b\mathcal{H} + \dots + k\mathcal{H},$$

wobei die Summe hier als Vereinigung der Mengen angesehen wird. Damit ist klar, daß die Ordnung g der Gruppe ein Vielfaches der Ordnung h der Untergruppe ist:

$$g = mh,$$

wobei m als *Index* der Untergruppe \mathcal{H} bezüglich der Gruppe \mathcal{G} bezeichnet wird. Die Mengen von Gruppenelementen der Form:

$$a\mathcal{H} \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{H}a$$

werden als linke bzw. rechte *Nebenklassen* bezeichnet. Man sagt auch *Nebengruppen*, *cosets* oder *residue classes*. Die Mengen $a\mathcal{H}$ sind natürlich keine Untergruppen, da sie kein Identitätselement enthalten. Die Auflösung einer Gruppe kann auch in *rechte Nebenklassen*:

$$\mathcal{G} = \mathcal{H} + \mathcal{H}a + \mathcal{H}b + \dots + \mathcal{H}k$$

geschehen.

2.1.3 Konjugierte Elemente, Klassen und invariante Untergruppen

Zwei Elemente a und b einer Gruppe \mathcal{G} werden als zueinander *konjugiert* bezeichnet, wenn ein Element u in \mathcal{G} existiert, so daß:

$$b = uau^{-1} \quad \text{bzw.} \quad a = u^{-1}bu$$

gilt. Manchmal sagt man auch, daß b die über u Transformierte von a ist. Die Konjugation von Gruppenelementen ist transitiv, was bedeutet, daß wenn sowohl a als auch b zu k konjugiert sind, dann sind auch a und b zueinander konjugiert. Mit $u = e$ erkennt man, daß jedes Element mit sich selbst konjugiert ist. Die Konjugation ist somit eine Relation zwischen Elementen, die alle Voraussetzungen einer Äquivalenzrelation (Symbol \equiv) erfüllt:

- (1) $a \equiv a$
- (2) Wenn $a \equiv b$ gilt, dann gilt auch $b \equiv a$.
- (3) Wenn $a \equiv b$ und $b \equiv c$ gilt, dann gilt auch $a \equiv c$.

Um die physikalische Bedeutung konjugierter Elemente zu verdeutlichen, werde ich im folgenden ein Beispiel *konjugierter Transformationen* angeben. Man nehme an, daß $\hat{\sigma}$ die Spiegelung an einer Ebene P sei und \hat{C} sei eine Drehung um eine beliebige Achse. Es ist klar, daß die Spiegelung $\hat{\sigma}$ alle Punkte $\vec{x} \in P$ der eigenen Spiegelebene P unverändert läßt, also:

$$\hat{\sigma}\vec{x} = \vec{x} \quad \forall \vec{x} \in P.$$

Wendet man die Drehung auf diese Gleichung an, dann folgt:

$$\hat{C}\hat{\sigma}\vec{x} = (\hat{C}\hat{\sigma}\hat{C}^{-1})(\hat{C}\vec{x}) = \hat{C}\vec{x} \quad \forall \vec{x} \in P. \quad (2.1.2)$$

Somit läßt die Transformation $\hat{C}\hat{\sigma}\hat{C}^{-1}$ die Menge der Punkte $\hat{C}\vec{x}$ mit $\vec{x} \in P$ unverändert, welche offensichtlich die durch \hat{C} transformierte Ebene P ist. Also ist $\hat{C}\hat{\sigma}\hat{C}^{-1}$ die Spiegelung an der durch Drehung mit \hat{C} aus P erhaltenen Ebene P' . Allgemein ist $\hat{a}\hat{\sigma}\hat{a}^{-1}$ die Spiegelung an der durch Transformation mit \hat{a} aus P erhaltenen neuen Ebene $P' = \hat{a}P$.

Analoges gilt für die Drehung. Es sei $\hat{C}(\phi)$ eine Drehung um den Winkel ϕ um die Achse \vec{l} . Nun sei \hat{a} eine andere allgemeine Transformation, die die Achse \vec{l} zur neuen Achse \vec{l}' macht, dann ist $\hat{a}\hat{C}(\phi)\hat{a}^{-1}$ eine Drehung um den Winkel ϕ um die neue Achse \vec{l}' .

Die Elemente einer Gruppe lassen sich somit in Mengen zueinander äquivalenter, das heißt konjugierter Elemente unterteilen, den sogenannten *Klassen*. Eine *Klasse* ist bereits durch Angabe eines ihrer Elemente vollständig gegeben, denn

kennt man ein Element A , dann folgen alle weiteren durch Bildung des Produktes $G_b A G_b^{-1}$, wobei G_b alle Elemente der Gruppe durchläuft und dabei natürlich einige Elemente der Klasse mehrfach erhalten werden. Jedes Element einer Gruppe ist immer Mitglied irgendeiner Klasse dieser Gruppe, aber kein Element kann Mitglied von mehr als einer Klasse sein. Weiterhin besitzen Klassen noch folgende Eigenschaften:

- i) Das Einheitsselement bildet immer eine eigene Klasse.
- ii) Bis auf die Einheitsklasse bilden Klassen keine Untergruppen, da sie das Einheitsselement nicht enthalten.
- iii) In einer abelschen Gruppe bildet jedes Element eine eigene Klasse, denn hier gilt ja für alle Elemente $ab = ba$ und damit $g' = ugu^{-1} = guu^{-1} = g$!
- iv) Alle Elemente in der selben Klasse sind von der selben Ordnung.
- v) Die Zahl der Elemente in einer Klasse ist ein Teiler der Gruppenordnung.

Die Einteilung der Elemente in Klassen ergibt wichtige Informationen über die Struktur einer Gruppe.

Es sei \mathcal{H} eine Untergruppe der Ordnung h der Gruppe \mathcal{G} mit Ordnung g . Man kann zeigen, daß die Menge der Elemente:

$$G_a \mathcal{H} G_a^{-1} := \{G_a H_1 G_a^{-1}, G_a H_2 G_a^{-1}, \dots, G_a H_h G_a^{-1}\},$$

wobei G_a ein festes Element der Gruppe \mathcal{G} ist, auch eine Untergruppe der Ordnung h von \mathcal{G} ist. Man nennt diese Untergruppe auch die zu \mathcal{H} über G_a *konjugierte Untergruppe* von \mathcal{G} . Falls nun **alle** konjugierten Untergruppen von \mathcal{H} mit \mathcal{H} selbst übereinstimmen:

$$G_a \mathcal{H} G_a^{-1} = \mathcal{H} \quad \forall G_a \in \mathcal{G},$$

dann nennt man diese Untergruppe \mathcal{H} eine *invariante Untergruppe* oder auch *Normalteiler* von \mathcal{G} . Man erkennt, daß die obere Gleichung auch in der Form:

$$G_a \mathcal{H} = \mathcal{H} G_a \quad \forall G_a \in \mathcal{G},$$

geschrieben werden kann, was bedeutet, daß die rechte und die linke Nebenklasse bezüglich jedes Elementes übereinstimmen muß, wenn die Untergruppe invariant sein soll. Eine invariante Untergruppe muß die Elemente von \mathcal{G} immer in kompletten Klassen enthalten, also enthält sie entweder alle oder kein Element einer Klasse von \mathcal{G} .

Zu jeder invarianten Untergruppe \mathcal{H} von \mathcal{G} kann man eine sogenannte *Faktorgruppe* bzw. *Quotientengruppe* \mathcal{G}/\mathcal{H} definieren, deren Elemente die g/h Nebenklassen von \mathcal{H} sind. Die Gruppenoperation ist das durch:

$$G_1 \mathcal{H} \cdot G_2 \mathcal{H} := (G_1 G_2) \mathcal{H} \quad \text{oder} \quad \mathcal{H} G_1 \cdot \mathcal{H} G_2 := \mathcal{H} (G_1 G_2)$$

definierte Produkt. Die Ordnung dieser Gruppe ist der Index (g/h) der invarianten Untergruppe \mathcal{H} von \mathcal{G} .

2.1.4 Das direkte und das semidirekte Produkt

Eine Gruppe \mathcal{G} heißt *direktes Produkt* ihrer Untergruppen $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \dots, \mathcal{H}_n$, wenn:

- (1) Die Elemente der verschiedenen Untergruppen kommutieren.
- (2) Jedes Element von \mathcal{G} kann eindeutig als:

$$g = h_1 \dots h_n ,$$

geschrieben werden, wobei h_1 aus \mathcal{H}_1, \dots , und h_n aus \mathcal{H}_n stammt.

Weiterhin wird angenommen, daß keine der Untergruppen nur aus dem Identitätselement besteht. Symbolisch schreibt man:

$$\mathcal{G} = \mathcal{H}_1 \times \mathcal{H}_2 \times \dots \times \mathcal{H}_n .$$

Die Untergruppen $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \dots, \mathcal{H}_n$ werden die *direkten Faktoren* von \mathcal{G} genannt. Sie dürfen nur das Identitätselement gemeinsam haben und müssen ansonsten invariante Untergruppen von \mathcal{G} sein. Die Reihenfolge, in der die Gruppen multipliziert werden, ist beim direkten Produkt beliebig. Es ist klar, daß die Ordnung eines direkten Produktes von Gruppen das Produkt der einzelnen Ordnungen ist.

Neben dem direkten Produkt aus **zwei** Gruppen, bei dem beide Faktoren invariante Gruppen bezüglich Konjugation mit den Elementen beider Faktoren sein müssen, gibt es noch das *semidirekte Produkt*:

$$\mathcal{G} = \mathcal{H} \wedge \mathcal{C} ,$$

bei dem **nur** \mathcal{H} invariant unter Konjugation mit den Elementen von \mathcal{C} ist:

$$C_a \mathcal{H} C_a^{-1} = \mathcal{H} \quad \forall C_a \in \mathcal{C} !$$

Diese Forderung an die Untergruppen ist nicht so einschränkend, aber bei diesem Produkt kommt es auf die Reihenfolge an, denn die invariante Untergruppe steht im Produkt immer **zuerst**! Es gibt sehr viele Gruppen, die als semidirektes Produkt geschrieben werden können, insbesondere jene auf die es hier ankommt.

2.2 Darstellungen von Gruppen

2.2.1 Die Definition der Darstellung

Weiter oben wurde der Begriff der *Isomorphie* eingeführt, der eine eins-zu-eins Zuordnung zwischen den Elementen a einer Gruppe \mathcal{G} und den Elementen a' einer Gruppe \mathcal{G}' bedeutet, die unter den verschiedenen Gruppenoperationen bestehen bleibt, also $(a \cdot b)' = a' \cdot b'$. Unter einer *Homomorphie* versteht man auch eine Abbildung von \mathcal{G} auf \mathcal{G}' , die unter Produktbildung bestehen bleibt, aber es können hier auch mehrere Elemente von \mathcal{G} auf das **selbe Bild** in \mathcal{G}' abgebildet werden. Dabei wird immer die selbe Anzahl von Elementen aus \mathcal{G} auf ein Element in \mathcal{G}' abgebildet und die Elemente aus \mathcal{G} , die auf das Einheitselement E' von \mathcal{G}' abgebildet werden, bilden eine invariante Untergruppe von \mathcal{G} .

Bildet man eine beliebige Gruppe \mathcal{G} *homomorph* auf eine Gruppe von Operatoren $D(\mathcal{G})$ im Vektorraum L ab, dann sagt man, daß diese Gruppe von Operatoren $D(\mathcal{G})$ eine *Darstellung* der Gruppe \mathcal{G} im *Darstellungsraum* L ist. Ist die Dimension von L gleich n , dann sagt man, die Abbildung sei vom *Grade* n oder sie ist eine *n-dimensionale Darstellung*. Der Operator zum Element R der Gruppe \mathcal{G} wird als $D(R)$ geschrieben. Wenn R und S Elemente der Gruppe \mathcal{G} sind, dann gilt:

$$D(RS) = D(R)D(S), \quad D(R^{-1}) = [D(R)]^{-1}, \quad D(E) = 1_n, \quad (2.2.1)$$

wobei 1_n der Einheitsoperator im n -dimensionalen Vektorraum ist. Hier werden im folgenden nur lineare Darstellungen behandelt, die aus linearen Operatoren bestehen. Wählt man eine Basis im n -dimensionalen Vektorraum L , dann können die linearen Operatoren der Darstellung auch durch ihre Matrixdarstellungen beschrieben werden. Damit erhält man eine homomorphe Abbildung der Gruppe \mathcal{G} auf eine Gruppe von $n \times n$ -Matrizen $D(\mathcal{G})$, also eine *Matrix-Darstellung* der Gruppe \mathcal{G} . Ist die Abbildung sogar isomorph, dann nennt man die Darstellung *treu* und ihre Dimension muß der Ordnung der Gruppe entsprechen. Wegen (2.2.1) sind die Darstellungsmatrizen nicht singulär. In Komponenten-Schreibweise gilt:

$$D_{ij}(RS) = \sum_k D_{ik}(R)D_{kj}(S) =: D_{ik}(R)D_{kj}(S). \quad (2.2.2)$$

Die Komponenten des Einheitsoperators werden durch das bekannte *Kronecker-Delta*:

$$D_{ij}(E) = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{falls } i = j \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.2.3)$$

gegeben. Hat man es mit verschiedenen Darstellungen zu tun, so werden diese durch Superskripte mit griechischen Buchstaben unterschieden $D_{ij}^\mu(R)$, wobei die Dimension dieser Darstellung durch n_μ symbolisiert wird. In der Literatur werden Darstellungen auch manchmal mit $\Gamma_{ij}^\mu(R)$ bezeichnet, was zur hier benutzten Notation völlig äquivalent ist.

2.2.2 Äquivalente Darstellungen, Charaktere

Ändert man die Basis des n -dimensionalen Darstellungsraumes L von $\{\varphi\}$ nach $\{\Phi\}$, dann werden die Matrizen $D(R)$ durch ihre Transformierten ersetzt:

$$D'(R) = C^{-1}D(R)C, \quad (2.2.4)$$

wobei die Matrix C den Basiswechsel:

$$(\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n) = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n) C \quad (2.2.5)$$

bewirkt und es überall üblich ist, die Basisvektoren $\{\hat{e}_i\}$ in einem Zeilenvektor zusammenzufassen. Als Transformationsmatrizen seien nur unitäre Matrizen erlaubt, da es sich sonst um keine Ähnlichkeitstransformation handelt. Die neuen Darstellungsmatrizen $D'(R)$ liefern eine Darstellung der Gruppe \mathcal{G} , die zur Ausgangsdarstellung $D(R)$ *äquivalent* ist. Äquivalente Darstellungen besitzen die selbe Struktur, nur daß die Matrizen anders aussehen. Nun will man eine innere Eigenschaft dieser Darstellungen angeben, die bei einer unitären Transformation invariant bleibt. Eine solche Größe ist bekanntermaßen die Spur jeder Darstellungsmatrix:

$$Sp(D'(R)) = Sp(C^{-1}D(R)C) = Sp(CC^{-1}D(R)) = Sp(D(R)), \quad (2.2.6)$$

da allgemein $Sp(AB) = Sp(BA)$ gilt. Die Spur einer Matrix ist invariant unter Transformationen, und bildet man die Spur der Darstellungsmatrix $D(R)$ des Gruppenelementes R , dann wird diese als *Charakter* von R in der Darstellung D bezeichnet und als:

$$\chi(R) := \sum_i D_{ii}(R) \quad (2.2.7)$$

geschrieben. Die Menge der *Charaktere* einer Darstellung ist eine sehr wichtige Kenngröße, denn es gilt:

Äquivalente Darstellungen besitzen die selben Charaktere!

Zur Unterscheidung verschiedener Darstellungen werden die Charaktere analog zu den Darstellungen mit einem Superskript versehen (z.B. $\chi^\mu(R)$).

Nun ist neben einem Basiswechsel des Darstellungsraumes auch die Verbindung zwischen den Elementen einer Klasse eine Ähnlichkeitstransformation und damit gilt auch:

Alle Elemente einer Klasse haben den selben Charakter!

Sind die zwei Elemente R und S der Gruppe \mathcal{G} zueinander konjugiert, dann gilt bekanntlich $S = URU^{-1}$ und für die Darstellungsmatrizen folgt damit $D(S) =$

$D(U)D(R)D(U)^{-1}$. Wegen der ‐zyklischen Invarianz‐ der Spur folgt f‐ur *konjugierte Elemente* R und S :

$$\begin{aligned}\chi(S) &= Sp(D(S)) = Sp(D(U)D(R)D(U)^{-1}) = \dots \\ &= Sp(D(U)^{-1}D(U)D(R)) = Sp(D(R)) = \chi(R),\end{aligned}\quad (2.2.8)$$

also $\chi(S) = \chi(R)$! Mit anderen Worten hei‐t das, da‐ konjugierte Elemente immer den selben Charakter haben. Will man eine Gruppe beschreiben, so listet man alle Charaktere ihrer Elemente in einer gegebenen Darstellung auf, wobei allen Elementen einer Klasse der selbe Charakter zugeordnet wird. Benennt man die Klassen von \mathcal{G} als K_1, K_2, \dots , dann wird die Darstellung durch den Satz der Charaktere χ_1, \dots, χ_ν , beschrieben, wobei ν die Zahl der Klassen in \mathcal{G} ist. Der Charakter χ_1^μ ist der Charakter der Elemente in der Klasse K_1 in der μ -Darstellung.

2.2.3 Beispiele, Addition von Darstellungen

Hat man im Darstellungsraum L eine Basis ψ_1, \dots, ψ_n gew‐hlt, so erh‐lt man f‐ur jeden linearen Operator \hat{O} eine Matrixdarstellung ‐ber:

$$\hat{O}\psi_\nu = \sum_{\mu=1}^n \psi_\mu D_{\mu\nu}(O), \quad (2.2.9)$$

wobei die $D_{\mu\nu}(O)$'s die Matrixelemente $\langle \psi_\mu | \hat{O} | \psi_\nu \rangle$ des Operators \hat{O} sind. Die Darstellungsmatrizen des Operators seien hier immer unit‐r und die gew‐hlte Basis immer orthonormal:

$$\langle \psi_\mu | \psi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}. \quad (2.2.10)$$

Als Beispiel betrachte ich die Gruppe $C_i = \{E, I\}$ aus der Identit‐t E und der Inversion I . Zuerst w‐hle ich zwei allgemeine Basisfunktionen f_1 und f_2 , die durch Anwendung der Inversion ineinander ‐bergehen:

$$\begin{aligned}\hat{E}f_1 &= f_1, & \hat{I}f_1 &= f_2, \\ \hat{E}f_2 &= f_2, & \hat{I}f_2 &= f_1.\end{aligned}\quad (2.2.11)$$

Die Matrixdarstellung der Operatoren folgt aus der obigen Gleichung (2.2.11) und hat die Form:

$$D^{(1)}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad D^{(1)}(I) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.2.12)$$

Die Darstellung $D^{(1)}$ von C_i ist zweidimensional und die Charaktere sind:

$$\chi^{(1)}(E) = 2, \quad \chi^{(1)}(I) = 0. \quad (2.2.13)$$

Im zweiten Beispiel wähle ich als Basisfunktionen eine gerade Funktion g und eine ungerade Funktion u :

$$\begin{aligned}\hat{E}g &= g, & \hat{I}g &= g, \\ \hat{E}u &= u, & \hat{I}u &= -u,\end{aligned}\tag{2.2.14}$$

was auf die ebenfalls zweidimensionale Darstellung:

$$D^{(2)}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad D^{(2)}(I) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\tag{2.2.15}$$

mit den selben Charakteren wie $D^{(2)}$ führt. Dies ist ein Beispiel für zwei äquivalente Darstellungen.

In den folgenden zwei Beispielen möchte ich zwei eindimensionale Darstellungen angeben. Die Darstellung $D^{(3)}$ von C_i folge aus einer geraden Funktion g als einzige Basisfunktion:

$$\hat{E}g = g, \quad \hat{I}g = g\tag{2.2.16}$$

und bestehe aus den eindimensionalen ‘‘Matrizen’’ :

$$D^{(3)}(E) = \chi^{(3)}(E) = 1, \quad D^{(3)}(I) = \chi^{(3)}(I) = 1,\tag{2.2.17}$$

die auch gleichzeitig die Charaktere sind. Das letzte Beispiel folge aus einer ungeraden Funktion u als Basis:

$$\hat{E}u = u, \quad \hat{I}u = -u.\tag{2.2.18}$$

Diese Darstellung besteht aus:

$$D^{(4)}(E) = \chi^{(4)}(E) = 1, \quad D^{(4)}(I) = \chi^{(4)}(I) = -1.\tag{2.2.19}$$

Man erkennt klar, daß die beiden eindimensionalen Darstellungen $D^{(3)}$ und $D^{(4)}$ nicht äquivalent sind, also existiert keine Ähnlichkeitstransformation, die sie ineinander überführen könnte.

Alle vier Darstellungen erfüllen die Gruppeneigenschaften der Gruppe zweiter Ordnung C_i . Nun fällt noch eine weitere wichtige Sache auf. Man kann die zweidimensionale Darstellung $D^{(2)}$ aus den beiden eindimensionalen Darstellungen $D^{(3)}$ und $D^{(4)}$ aufbauen:

$$D^{(2)}(E) = \begin{pmatrix} D^{(3)}(E) & 0 \\ 0 & D^{(4)}(E) \end{pmatrix}, \quad D^{(2)}(I) = \begin{pmatrix} D^{(3)}(I) & 0 \\ 0 & D^{(4)}(I) \end{pmatrix},\tag{2.2.20}$$

wobei die Darstellungsmatrizen der eindimensionalen Darstellungen als Blöcke auf der Hauptdiagonalen der zweidimensionalen Darstellungsmatrizen auftauchen. Es fällt auf, daß die Basis der zweidimensionalen Darstellung $D^{(2)}$ ja auch die Vereinigung der beiden eindimensionalen Basen für $D^{(3)}$ und $D^{(4)}$ war. Dieser

Prozess der Vereinigung von Basissätzen nennt man *direkte Summe*. Die Darstellung $D^{(2)}$ ist die Summe der direkten Addition der beiden Darstellungen $D^{(3)}$ und $D^{(4)}$, man schreibt:

$$D^{(2)} = D^{(3)} \oplus D^{(4)} . \quad (2.2.21)$$

Die Reihenfolge der Addition ist ohne Belang, da die vereinigte Basis sowieso neu geordnet wird und diese Ordnung die Reihenfolge der Matrixelemente angibt. Man kann auch noch mehr Darstellungen zusammenaddieren, zum Beispiel kann man eine dreidimensionale Darstellung für C_i durch dreimalige Addition der Darstellung $D^{(4)}$ bilden, was einer Basis aus drei antisymmetrischen Funktionen, wie $\{x, y, z\}$ entsprechen würde:

$$\begin{aligned} D^{(5)}(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D^{(4)}(E) & 0 & 0 \\ 0 & D^{(4)}(E) & 0 \\ 0 & 0 & D^{(4)}(E) \end{pmatrix} \\ D^{(5)}(I) &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D^{(4)}(I) & 0 & 0 \\ 0 & D^{(4)}(I) & 0 \\ 0 & 0 & D^{(4)}(I) \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (2.2.22)$$

Diese dreidimensionale Darstellung von C_i hat die Charaktere:

$$\chi^{(5)}(E) = 3, \quad \chi^{(5)}(I) = -3 \quad (2.2.23)$$

und besteht offensichtlich dreimal aus $D^{(4)}$:

$$D^{(5)} = D^{(4)} \oplus D^{(4)} \oplus D^{(4)} = 3D^{(4)} . \quad (2.2.24)$$

Es ist somit möglich, manche Darstellungen als direkte Summe von Darstellungen niedrigerer Dimension zu bilden. Solche Darstellungen nennt man *reduzibel*. Manche Darstellungen sind dagegen nicht weiter zerlegbar, wie zum Beispiel die beiden eindimensionalen Darstellungen $D^{(3)}$ und $D^{(4)}$, die dann konsequenterweise *irreduzibel* genannt werden. Es ist eine fundamentale Aufgabe der Darstellungstheorie, alle möglichen irreduziblen Darstellungen einer Gruppe zu finden.

2.2.4 Reduzible und irreduzible Darstellungen

Nachdem es möglich ist, Darstellungen zu addieren, soll nun der umgekehrte Prozess betrachtet werden. Es soll untersucht werden, ob eine gegebene Darstellung aus einfacheren Darstellungen aufgebaut werden kann. Ein grobes Kriterium für Einfachheit wäre in diesem Fall die Dimension der Darstellung, die möglichst klein sein sollte. Im allgemeinen ist eine Darstellung dann *reduzibel*, wenn eine Basis gefunden werden kann, die *alle* Matrizen $D(R)$ einer n-dimensionalen Darstellung

gleichzeitig auf die Block-Form:

$$D(R) = \left(\begin{array}{c|c} D^{(1)}(R) & A(R) \\ \hline 0 & D^{(2)}(R) \end{array} \right) \quad (2.2.25)$$

bringt. Darin sind die $D^{(1)}(R)$'s $m \times m$ -Matrizen, die $D^{(2)}(R)$'s $(n-m) \times (n-m)$ -Matrizen, $A(R)$ ist eine Rechtecks-Matrix mit m Zeilen und $(n-m)$ Spalten und 0 ist ein Block aus Nullen mit $(n-m)$ -Zeilen und m Spalten. Das Matrixprodukt zweier solcher Matrizen hat die selbe Block-Form:

$$D(RS) = D(R)D(S) = \left(\begin{array}{c|c} D^{(1)}(R)D^{(1)}(S) & D^{(1)}(R)A(S) + A(R)D^{(2)}(S) \\ \hline 0 & D^{(2)}(R)D^{(2)}(S) \end{array} \right) \quad (2.2.26)$$

und somit bilden die Matrizen:

$$D^{(1)}(RS) = D^{(1)}(R)D^{(1)}(S) \quad (2.2.27)$$

eine m -dimensionale Darstellung und die Matrizen:

$$D^{(2)}(RS) = D^{(2)}(R)D^{(2)}(S) \quad (2.2.28)$$

eine $(n-m)$ -dimensionale Darstellung. Die selbe Prozedur kann nun auf die beiden Blöcke erneut angewandt werden bis dieser Prozess zum Ende gekommen ist und alle Darstellungsmatrizen in nicht weiter zerlegbare Blöcke aufgeteilt sind, also die Form:

$$D(R) = \left(\begin{array}{c|c|c|c|c} D^{(1)}(R) & & & & A^{(1)}(R) \\ \hline & D^{(2)}(R) & & & A^{(2)}(R) \\ \hline & & \ddots & & \vdots \\ & & & & \hline & & & D^{(k-1)}(R) & A^{(k-1)}(R) \\ \hline & 0 & 0 & \dots & \hline & & & 0 & D^{(k)}(R) \end{array} \right) \quad (2.2.29)$$

erreicht ist. Die nicht zerlegbaren Blöcke $D^{(1)}, \dots, D^{(k)}$ sind irreduzible Darstellungen der Dimensionen m_1, \dots, m_k mit $n = \sum_i m_i$. Anders gesagt ist eine Darstellung der Dimension n dann reduzibel, wenn man einen Unterraum kleinerer Dimension $m < n$ finden kann, der invariant unter allen Transformationen der Gruppe ist. In diesem Unterraum können m neue Basisfunktionen gewählt werden und noch $n-m$ weitere Basisfunktionen, die den n -dimensionalen Raum komplettieren, so daß die Darstellungsmatrizen die obige reduzierte Form (2.2.25) annehmen. Gibt es keinen solchen Unterraum, dann ist die Darstellung irreduzibel.

Kann man alle Matrizen einer Darstellung gleichzeitig auf die Form:

$$D(R) = \left(\begin{array}{c|c} D^{(1)}(R) & 0 \\ \hline 0 & D^{(2)}(R) \end{array} \right) \quad (2.2.30)$$

bringen, dann nennt man diese Darstellung *voll reduzibel*. In diesem Fall sind beide Unterräume aus den ersten m -Basisfunktionen ψ_1, \dots, ψ_m und aus den restlichen $(n - m)$ -Basisfunktionen $\psi_{m+1}, \dots, \psi_n$ invariant unter allen Gruppentransformationen, das heißt die zwei Sätze von Basisfunktionen sind nicht miteinander gekoppelt. Der Raum L wurde in eine *direkte Summe*:

$$L = L^{(1)} \oplus L^{(2)} \quad (2.2.31)$$

aus den zwei Unterräumen $L^{(1)}$ und $L^{(2)}$ zerlegt und die Darstellung D ist die direkte Summe aus $D^{(1)}$ und $D^{(2)}$:

$$D = D^{(1)} \oplus D^{(2)} . \quad (2.2.32)$$

Dies ist genau der umgekehrte Prozess zur Addition zweier Darstellungen. Zerlegt man die einzelnen obigen Darstellungen weiter bis in ihre irreduziblen Anteile, so wird sich eine *voll reduzible* Darstellung in die Block-Diagonal-Form:

$$D(R) = \left(\begin{array}{c|c|c|c} D^{(1)}(R) & 0 & \dots & 0 \\ \hline 0 & D^{(2)}(R) & \dots & 0 \\ \hline \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hline 0 & 0 & \dots & D^{(k)}(R) \end{array} \right) \quad (2.2.33)$$

bringen lassen, wobei die $D^{(\nu)}$'s irreduzible Darstellungen sind. Dies symbolisiert man mit:

$$D = D^{(1)} \oplus \dots \oplus D^{(k)} . \quad (2.2.34)$$

Eine irreduzible Darstellung $D^{(\nu)}$ kann auch mehrere Male in einer Zerlegung auftreten, wobei äquivalente irreduzible Darstellungen nicht als verschieden gezählt werden; man bezeichnet sie mit dem selben Symbol. Eine Zerlegung wird symbolisch durch:

$$D = a_1 D^{(1)} \oplus \dots \oplus a_r D^{(r)} = \sum_{\nu} a_{\nu} D^{(\nu)} \quad (2.2.35)$$

ausgedrückt, wobei die a_{ν} 's positive ganze Zahlen inklusive Null sind. In der vorliegenden Arbeit werden nur unitäre Darstellungen benutzt, welche im Fall der Reduzibilität **immer** voll reduzibel sind ($A(R) = 0$) und in eine direkte Summe von Darstellungen zerfallen. Es gibt für jede Gruppe bestimmte irreduzible Darstellungen, aus denen alle möglichen Darstellungen aufgebaut werden können. Ein fundamentales Theorem ist das *Schur'sche Lemma*, welches eine Reihe wichtiger Sätze nach sich zieht. Von größter Wichtigkeit ist das sogenannte große *Orthogonalitäts-Theorem*, welches im folgenden beschrieben werden soll.

2.2.5 Die Orthogonalitäts-Relationen

Eines der wichtigsten Werkzeuge zur Analyse von Darstellungen ist das **große Orthogonalitäts-Theorem**. Das Theorem gilt für die irreduziblen Darstellungen einer Gruppe \mathcal{G} und lautet in seiner allgemeinen Form:

$$\sum_R D_{il}^{(\mu)}(R) D_{mj}^{(\nu)}(R^{-1}) = \frac{g}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \delta_{lm} \quad (2.2.36)$$

oder im Fall unitärer Darstellungen mit $D_{mj}^{(\nu)}(R^{-1}) = D_{jm}^{(\nu)*}(R)$:

$$\sum_R D_{il}^{(\mu)}(R) D_{jm}^{(\nu)*}(R) = \frac{g}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \delta_{lm} . \quad (2.2.37)$$

Die Summe erstreckt sich über alle Elemente R der Gruppe \mathcal{G} der Ordnung g . Die Dimension der irreduziblen Darstellung $D^{(\mu)}$ wird dabei durch n_μ symbolisiert. Jede irreduzible Darstellung $D^{(\mu)}$ liefert n_μ^2 Vektoren $D_{ij}^{(\mu)}(R)$ mit $i, j = 1, \dots, n_\mu$, die orthogonal zueinander und zu den Vektoren $D_{lm}^{(\nu)}(R)$ aus allen nicht-äquivalenten irred. Darstellungen sind. Aus diesem Theorem folgt direkt auch ein Orthogonalitäts-Theorem für die Charaktere der irreduziblen Darstellungen:

$$\sum_R \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R^{-1}) = g \delta_{\mu\nu} . \quad (2.2.38)$$

Im Fall unitärer Darstellungen gilt $\chi^{(\nu)}(R^{-1}) = \chi^{(\nu)*}(R)$ und damit:

$$\sum_R \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)*}(R) = g \delta_{\mu\nu} . \quad (2.2.39)$$

Im folgenden sollen nur noch unitäre Darstellungen betrachtet werden.

Die Charakter-Form des Orthogonalitäts-Theorems kann nocheinmal vereinfacht werden, da ja die Charaktere für alle Elemente einer Klasse gleich sind (2.2.8). Es seien K_1, \dots, K_k die k Klassen der Gruppe \mathcal{G} und die Zahl der Elemente in der Klasse K_i sei g_i . Nun ist der Charakter für die Elemente von K_i in der Darstellung $D^{(\mu)}$ immer der selbe: $\chi^{(\mu)}(R) = \chi_i^{(\mu)}$. Damit wird das Orthogonalitäts-Theorem für Charaktere zu:

$$\sum_{K_i} g_i \cdot \chi_i^{(\mu)} \chi_i^{(\nu)*} = g \delta_{\mu\nu} . \quad (2.2.40)$$

Für eine gegebene irreduzible Darstellung $D^{(\mu)}$ bilden die Größen $\chi_i^{(\mu)} g_i^{1/2}$ Vektoren im k -dimensionalen Raum, wobei k die Zahl der Klassen von \mathcal{G} ist. Die Vektoren zu nicht-äquivalenten irreduziblen Darstellungen sind orthogonal und keiner der Vektoren ist Null.

Das Orthogonalitäts-Theorem hat eine Reihe von Konsequenzen, die bei der Analyse von Darstellungen unverzichtbar sind. Die folgenden Sätze folgen alle

aus diesem Theorem und werden ohne Beweis angegeben. Die Beweise finden sich in den angegebenen Büchern zur Gruppentheorie, wie zum Beispiel [8]. In den folgenden Relationen bedeutet g die Ordnung der betrachteten Gruppe \mathcal{G} , g_i ist die Zahl der Elemente in der i -ten Klasse K_i und k ist die Zahl der Klassen in der Gruppe. Die Charaktere der μ -ten irreduziblen Darstellung von \mathcal{G} werden durch $\chi_i^{(\mu)}$ symbolisiert, wobei der Index i die Elemente der Klasse K_i angibt.

Die erste Aussage ist fundamental wichtig für die Darstellungstheorie:

Die Zahl der nicht-äquivalenten irreduziblen Darstellungen einer Gruppe ist gleich der Anzahl der Klassen k in dieser Gruppe!

Es ist üblich, die verschiedenen irreduziblen Darstellungen einer Gruppe in einem Schema anzuordnen, der sogenannten *Charaktertabelle*. In dieser Tabelle werden die Klassen der Gruppe und die Charaktere der nicht-äquivalenten irreduziblen Darstellungen eingetragen:

\mathcal{G}	K_1	K_2	\dots	K_i	\dots	K_k	
$D^{(1)}$	$\chi_1^{(1)}$	$\chi_2^{(1)}$	\dots	$\chi_i^{(1)}$	\dots	$\chi_k^{(1)}$	
$D^{(2)}$	$\chi_1^{(2)}$	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	
\vdots	\vdots					\vdots	
$D^{(\mu)}$	$\chi_1^{(\mu)}$	\dots	\dots	$\chi_i^{(\mu)}$	\dots	$\chi_k^{(\mu)}$	(2.2.41)
\vdots	\vdots					\vdots	
$D^{(k)}$	$\chi_1^{(k)}$	$\chi_2^{(k)}$	\dots	$\chi_i^{(k)}$	\dots	$\chi_k^{(k)}$	

Nach dem obigen Satz ist dieses Schema somit quadratisch. Die erste Klasse in einer Charaktertabelle besteht nur aus der Identität, die ja bekanntlich eine Klasse für sich allein bildet. Weiterhin weiß man, daß die Darstellungsmatrix für die Identität immer die Einheitsmatrix der Dimension der jeweiligen Darstellung ist (2.2.3), womit klar ist, daß der Charakter des Einheitselementes immer die Dimension der Darstellung ist:

$$\chi^{(\mu)}(E) = \sum_{i=1}^{n_\mu} \delta_{ii} = n_\mu . \tag{2.2.42}$$

Nun folgen weitere Sätze über die Charaktere der irreduziblen Darstellungen in einer solchen Charaktertabelle.

Die folgende Aussage folgt direkt aus dem Orthogonalitätstheorem für Charaktere und wurde oben schon einmal angegeben:

Aus den Charakteren zu den festen irreduziblen Darstellungen $D^{(\mu)}$ lassen sich k -dimensionale Vektoren:

$$\{\chi_1^{(\mu)} g_1^{1/2}, \dots, \chi_k^{(\mu)} g_k^{1/2}\} \quad (2.2.43)$$

bilden, die paarweise orthogonal sind und deren Betrags-Quadrat die Ordnung g der Gruppe ist:

$$\sum_i g_i \chi_i^{(\mu)} \chi_i^{(\mu)*} = g. \quad (2.2.44)$$

Dies ist eine Umformulierung des Orthogonalitätstheorems. Die Norm dieser Vektoren ist allerdings eine wichtige Eigenschaft irreduzibler Darstellungen und dient als Kriterium, um Irreduzibilität festzustellen. Aus diesem Grunde wiederhole ich diesen Teil noch einmal allgemein:

Die Summe der Betrags-Quadrate der Charaktere in jeder irreduziblen Darstellung ist gleich die Ordnung der Gruppe:

$$\sum_R \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\mu)*}(R) = \sum_i g_i |\chi_i^{(\mu)}|^2 = g. \quad (2.2.45)$$

Aus der Eigenschaft, daß eine Darstellung ein Homomorphismus einer Gruppe ist und die auf das Identitätselement abgebildeten Elemente einen Normalteiler der Gruppe bilden, folgt der Satz:

Die Dimension einer irreduziblen Darstellung einer endlichen Gruppe ist stets ein Teiler der Gruppenordnung.

Der folgende Satz macht eine wichtige Aussage über die Dimensionen der verschiedenen irreduziblen Darstellungen.

Die Summe der Quadrate der Dimensionen aller irreduziblen Darstellungen einer Gruppe ist gleich die Ordnung der Gruppe:

$$\sum_{\mu=1}^k n_{\mu}^2 = \sum_{\mu=1}^k \chi^{(\mu)}(E) \chi^{(\mu)*}(E) = g. \quad (2.2.46)$$

Mit diesem Satz kann man die Dimensionen der verschiedenen irreduziblen Darstellungen stark einschränken. Dieser Satz folgt eigentlich nicht aus dem Orthogonalitäts-Theorem, sondern aus einer anderen Orthogonalitäts-Relation, die aus den Schur'schen Lemmata folgt:

$$\sum_{\mu} \chi_i^{(\mu)} \chi_m^{(\mu)*} = (g/g_l) \delta_{lm}. \quad (2.2.47)$$

Mit diesen Relationen lassen sich die Charaktertabellen endlicher Gruppen bestimmen. Als kleines Beispiel betrachte ich hier die Gruppe C_i der Ordnung 2. Diese Gruppe besteht aus dem Einheitselement E und der Inversion I , die beide eine Klasse für sich bilden. Die Gruppe besteht aus zwei Klassen und somit gibt es nur zwei verschiedene irreduzible Darstellungen, für die gilt:

$$n_1^2 + n_2^2 = 2 . \quad (2.2.48)$$

Diese Gleichung besitzt nur eine ganzzahlige und positive Lösung:

$$n_1 = n_2 = 1 . \quad (2.2.49)$$

Somit existieren nur zwei nicht-äquivalente irreduzible Darstellungen der Dimension 1. Die Charaktere, die im eindimensionalen Fall mit den Matrizen übereinstimmen, müssen außerdem zwei orthogonale zweidimensionale Vektoren sein, deren Betragsquadrat gleich 2 sein muß. Damit sind die beiden irreduziblen Darstellungen vollständig bestimmt und können in eine Charaktertabelle eingetragen werden:

$$\begin{array}{c|cc} C_i & E & I \\ \hline D^{(1)} & 1 & 1 \\ D^{(2)} & 1 & -1 \end{array} . \quad (2.2.50)$$

Dies ist die komplette Charaktertabelle der Gruppe C_i . Jede beliebige Darstellung kann auf diese beiden irreduziblen Darstellungen zurückgeführt werden.

Unter den irreduziblen Darstellungen einer Gruppe sind stets zwei eindimensionale Darstellungen, die zu einer Basisfunktion gehören. Zum einen ist dies die *total symmetrische Darstellung*, deren Basisfunktion invariant unter allen Gruppentransformationen ist. Alle Charaktere und auch "Matrizen" dieser Darstellung sind gleich Eins und sie wird in endlichen Gruppen mit dem Symbol A_1 bezeichnet. Außerdem gibt es noch die *antisymmetrische Darstellung*, deren "Matrizen" jeweils 1 oder -1 sind, je nachdem, ob die zugehörige Transformation laut (2.1.1) zu einer geraden oder ungeraden Permutation isomorph ist!

2.2.6 Zerlegung reduzibler Darstellungen

Die Charaktere irreduzibler Darstellungen werden üblicherweise auch *primitive* Charaktere oder *einfache* Charaktere genannt. Nun soll eine beliebige Darstellung D betrachtet werden. Wie bereits besprochen, kann eine beliebige unitäre Darstellung D als direkte Summe irreduzibler Darstellungen geschrieben werden:

$$D(R) = \sum_{\nu} a_{\nu} D^{(\nu)}(R) , \quad (2.2.51)$$

wobei die a_{ν} 's ganze Zahlen ≥ 0 sind (2.2.35). Bildet man die Spur dieser Gleichung für ein Element R der Klasse K_i der Gruppe \mathcal{G} , dann erhält man:

$$\chi_i = \sum_{\nu} a_{\nu} \chi_i^{(\nu)} . \quad (2.2.52)$$

Der Charakter χ_i einer reduziblen Darstellung D wird *zusammengesetzter* Charakter oder *Compound-Charakter* genannt. Man erkennt, daß ein solcher Compound-Charakter eine Linearkombination primitiver Charaktere mit ganzen positiven Koeffizienten ist. Mit Hilfe des Orthogonalitätstheorems für Charaktere lassen sich die Koeffizienten isolieren:

$$a_\mu = \frac{1}{g} \sum_i g_i \chi_i^{(\mu)*} \chi_i . \quad (2.2.53)$$

Diese Gleichung läßt sich leicht in einen Irreduzibilitätstest umwandeln:

$$\sum_i \chi_i \chi_i^* g_i = g \sum_\mu a_\mu^2 . \quad (2.2.54)$$

Wenn eine Darstellung irreduzibel ist, müssen alle a_μ 's außer einem, welcher Eins ist, verschwinden. Ist die fragliche Darstellung irreduzibel, muß also:

$$\sum_R \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\mu)*}(R) = \sum_i g_i |\chi_i^{(\mu)}|^2 = g \quad (2.2.55)$$

gelten. Zur Analyse einer Darstellung wertet man den Ausdruck:

$$\frac{1}{g} \sum_i \chi_i \chi_i^* g_i = \sum_\mu a_\mu^2 \quad (2.2.56)$$

aus. Ist diese Größe Eins, dann ist die Darstellung irreduzibel. Andernfalls ist sie die Summe der Quadrate der Häufigkeiten der in der reduziblen Darstellung vorkommenden irreduziblen Darstellungen. Da man es mit positiven ganzen Zahlen zu tun hat, vereinfacht sich die Sache erheblich. Es gibt noch weitere Kriterien und Werkzeuge zur Analyse und Reduktion solcher zusammengesetzter Charaktere, doch dies ist das Wichtigste. Hat man herausgefunden, wie oft eine irreduzible Darstellung vorkommt, so zieht man ihre Charaktere entsprechend oft ab und arbeitet mit dem reduzierten Ergebnis weiter, bis Irreduzibilität (2.2.55) erreicht ist!

In diesem Zusammenhang gibt es für jede Gruppe die sogenannte *reguläre* Darstellung. Diese Darstellung hat als Dimension die Ordnung der Gruppe und stellt jedes Element als Permutation der Gruppenelemente dar (2.1.1). Die Charaktere dieser Darstellung sind einfach:

$$\chi(R) = \begin{cases} 0 & \text{für } R \neq E \\ g & \text{für } R = E \end{cases} . \quad (2.2.57)$$

Zerlegt man diese Darstellung, so findet man jede irreduzible Darstellung der Gruppe so oft wie ihre Dimension vor ($a_\nu = n_\nu$)! Durch Zerlegung der regulären Darstellung erhält man alle Charaktere aller irreduziblen Darstellungen einer Gruppe!

2.2.7 Die Darstellung eines direkten Produktes

Das direkte Produkt zweier Gruppen wurde schon besprochen. Kann eine Gruppe \mathcal{G} als direktes Produkt zweier Gruppen \mathcal{G}_1 und \mathcal{G}_2 ausgedrückt werden, so erhält man die Charaktere der irreduziblen Darstellungen von \mathcal{G} leicht aus denen von \mathcal{G}_1 und \mathcal{G}_2 . Es seien $\psi_i^{(\mu)}$ mit $i = 1, \dots, n_\mu$ die Basisfunktionen für die μ -te irreduzible Darstellung von \mathcal{G}_1 und $\phi_j^{(\nu)}$ mit $j = 1, \dots, n_\nu$ für die ν -te irreduzible Darstellung von \mathcal{G}_2 . Die $n_\mu n_\nu$ Basisfunktionen $\psi_i^{(\mu)} \phi_j^{(\nu)}$ bilden die Basis für eine irreduzible Darstellung von \mathcal{G} . Man unterscheide die Elemente und Darstellungen von \mathcal{G}_1 und \mathcal{G}_2 durch die Indizes 1 und 2. Dann folgt für die Matrixdarstellungen der Operatoren von \mathcal{G}_1 und \mathcal{G}_2 :

$$\hat{O}_{R_1} \psi_i^{(\mu)} = \sum_k \psi_k^{(\mu)} D_{1ki}^{(\mu)}(R_1) \quad (2.2.58)$$

$$\hat{O}_{R_2} \phi_j^{(\nu)} = \sum_l \phi_l^{(\nu)} D_{2lj}^{(\nu)}(R_2) \quad (2.2.59)$$

und für die Matrixdarstellung der Operatoren der Produktgruppe \mathcal{G} gilt:

$$\hat{O}_{R_1 R_2} \psi_i^{(\mu)} \phi_j^{(\nu)} = \hat{O}_{R_1} \psi_i^{(\mu)} \hat{O}_{R_2} \phi_j^{(\nu)} = \sum_{kl} \psi_k^{(\mu)} \phi_l^{(\nu)} D_{1ki}^{(\mu)}(R_1) D_{2lj}^{(\nu)}(R_2). \quad (2.2.60)$$

Man definiert das *direkte Produkt* zweier Darstellungsmatrizen:

$$D_{kl;ij}^{(\mu \times \nu)}(R_1 R_2) := D_{1ki}^{(\mu)}(R_1) D_{2lj}^{(\nu)}(R_2) \quad (2.2.61)$$

oder symbolisch:

$$D^{(\mu \times \nu)}(R_1 R_2) = D_1^{(\mu)}(R_1) \times D_2^{(\nu)}(R_2). \quad (2.2.62)$$

In diesem Produkt benutzt man Produktindizes ij . Wenn der Einzel-Index i von 1 bis 2 läuft und j von 1 bis 3, dann läuft der Produkt-Index ij über die Werte 11, 12, 13, 21, 22, 23.

Um den Charakter von $R_1 R_2$ zu finden, muß man die Diagonalelemente der Produktdarstellung (2.2.61) aufsummieren, was einfach auf:

$$\chi^{(\mu \times \nu)}(R_1 R_2) = \chi^{(\mu)}(R_1) \chi^{(\nu)}(R_2) \quad (2.2.63)$$

führt! Also sind die Charaktere der irreduziblen Darstellungen des direkten Produktes von \mathcal{G}_1 und \mathcal{G}_2 die Produkte der Charaktere der irred. Darstellungen von \mathcal{G}_1 und \mathcal{G}_2 . Man erhält die verschiedenen irreduziblen Darstellungen von \mathcal{G} durch paarweise Kombination der irreduziblen Darstellungen von \mathcal{G}_1 und \mathcal{G}_2 .

2.3 Die Konstruktion von Darstellungen

Bevor die weiteren Methoden der Darstellungstheorie besprochen werden, soll noch ein Bezug zu den physikalischen Aufgaben hergestellt werden. Die bisherige Vorgehensweise geht vom Vorhandensein einer abstrakten Gruppe aus, aber in physikalischen Problemen beginnt man mit einer Gruppe von Transformationen im Konfigurationsraum des physikalischen Systems. Im hier vorliegenden Fall sind dies zum Beispiel Transformationen im dreidimensionalen Raum, die selbst eine dreidimensionale Darstellung der Symmetriegruppe sind. Die Gruppenelemente in ihrer Operatorform sind in diesem Moment noch nicht bekannt, sondern nur Symmetrietransformationen, wie die Drehung $C_z(\theta)$ um die z-Achse um den Winkel θ :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (2.3.1)$$

oder die Spiegelung an der xz-Ebene:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (2.3.2)$$

Aus diesen Darstellungen erhält man jedoch neue Darstellungen und kann die gesamte Struktur der abstrakten Gruppe folgern.

Die Transformation T verändert den Vektor x zu x' :

$$x' = Tx. \quad (2.3.3)$$

Man assoziiert nun mit T einen linearen Operator \hat{T} oder deutlicher O_T , der auf Funktionen wirkt. Man betrachtet eine beliebige skalare Funktion f . Nach der Koordinaten-Transformation wird aus f die neue Funktion f' . Diese Veränderung der Funktion soll durch den linearen Operator O_T bewirkt werden:

$$f'(x) = O_T f(x) := \hat{T} f(x). \quad (2.3.4)$$

Nun wird eine Bestimmungsgleichung für den linearen Operator $\hat{T} \equiv O_T$ zur Koordinaten-Transformation T gesucht. Dazu vergleicht man zwei Koordinatensysteme mit enthaltener Funktion am Beispiel einer Drehung um den Winkel θ um die z-Achse. Das Ausgangskordinatensystem \mathfrak{K} enthalte die Vektoren x und die Funktion $f(x)$. Die Funktion soll am Punkt $P(x,y,0)$ in der xy-Ebene betrachtet werden. Zusätzlich betrachtet man ein zweites Koordinatensystem \mathfrak{K}' der Vektoren x' und der Funktion f' . Dreht man den Ortsvektor zum Punkt P um die z-Achse um den Winkel θ , so erhält man einen neuen Punkt P' , dessen Ortsvektor aus der Transformationsgleichung (2.3.1 mit $z = 0$) der Drehung folgt. Dreht man nun nachfolgend das Koordinatensystem um den Winkel $-\theta$ um die

z-Achse, wendet man also die inverse Transformation auf das Koordinatensystem an, so erhält man das neue Koordinatensystem \mathfrak{K}' . In \mathfrak{K}' hat der **selbe** Punkt P die nach (2.3.1 mit $z = 0$) transformierten Koordinaten, die der Punkt P' in \mathfrak{K} hatte! Diese Tatsache gilt für Koordinatentransformationen allgemein. Man kann einerseits die Koordinatentransformation direkt zur Transformation des Punktes anwenden, was man als *aktive Transformation* bezeichnet oder man kann die Wirkung der Transformation als Wechsel in ein anderes Koordinatensystem auffassen, in dem alle Punkte am selben Platz sind, aber durch neue Koordinaten ausgedrückt werden, die aus der inversen Transformation folgen, was einer *passiven Transformation* entspricht. Die **passive Transformation** hat dabei den Vorteil, daß **keine echte Bewegung** stattfindet, sondern nur in ein anderes Koordinatensystem gewechselt wird. Die folgende Skizze zeigt ein Beispiel für beide Formen der Transformationen am Beispiel einer Drehung um $\delta\varphi$:

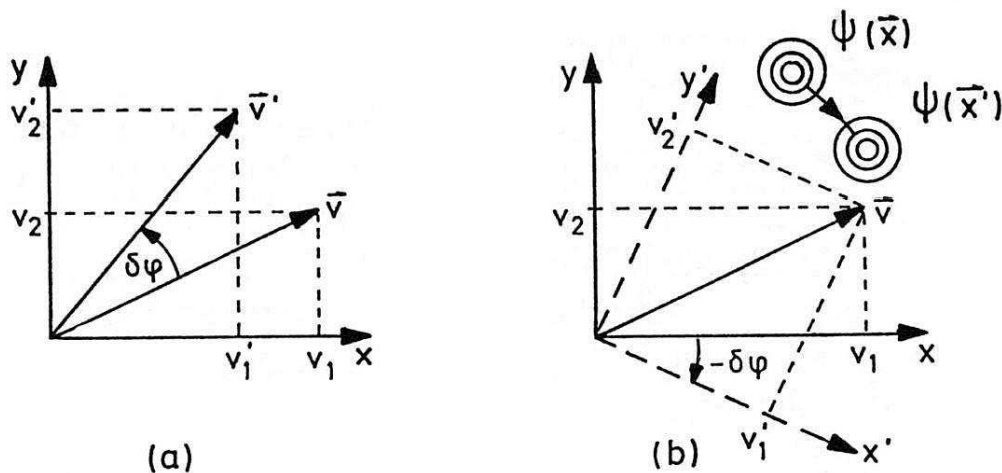


Abbildung 2.1: aktive (a) und passive Transformation (b)

Die passive Transformation verhindert eine Reihe begrifflicher Schwierigkeiten, die durch die Bewegung der Punkte zustande kämen. Für die passive Transformation gilt einfach:

Die Relationen zwischen den Koordinaten der transformierten und der alten Punkte sind die gleichen, wie die Relationen zwischen den Koordinaten der unveränderten Punkte im neuen und im alten Koordinatensystem! Die Punkte selbst bleiben fest!

Die passive Auffassung der Transformation erleichtert die Überlegung über den Zusammenhang zwischen den Funktionswerten der selben Funktion im alten und im neuen Koordinatensystem beträchtlich. Da die Punkte fest bleiben, sind damit auch die Funktionswerte der selben Funktion in den verschiedenen

Koordinatensystemen gleich:

$$f'(x') = f(x) . \quad (2.3.5)$$

Mit den obigen Relationen $x' = Tx$ und $f'(x) = O_T f(x)$ folgt somit die Bestimmungsgleichung für den Operator zur **passiven Transformation**:

$$f'(x') = O_T f(Tx) = f(x) \quad \text{oder} \quad O_T f(x) = f(T^{-1}x) . \quad (2.3.6)$$

Dieser Zusammenhang formuliert die passive Transformation mathematisch. Für die in der Literatur manchmal benutzte **aktive Transformation** gilt dagegen:

$$f'(x) = f(x') \quad \text{oder} \quad O_T f(x) = f(Tx) . \quad (2.3.7)$$

Für endliche Gruppen ist es üblich, den Zusammenhang (2.3.6) für passive Transformationen zu verwenden. Damit ist die Bestimmungsgleichung für die Operatoren festgelegt und die Gruppeneigenschaften der Koordinatentransformationen übertragen sich auf die Operatoren, da gilt:

$$O_{ST} = O_T O_S \quad \text{und} \quad O_{S^{-1}} = (O_S)^{-1} . \quad (2.3.8)$$

Das Auffinden der Wirkung der Operatoren definiert die Operatoren selbst, und durch die Wahl einer geeigneten Basis findet man eine neue Darstellung der Gruppe mit anderen Basisfunktionen als Koordinaten des dreidimensionalen Raumes. Die Prozedur der Konstruktion von Darstellungen kann nun angegeben werden:

Man beginnt mit einem Satz linear unabhängiger Funktionen und wendet auf jede Funktion alle Operatoren O_R der Gruppe \mathcal{G} an. Dadurch erhält man eine Menge von Funktionen, die jeweils durch eine Teilmenge linear-unabhängiger Funktionen ψ_1, \dots, ψ_n , der Basis linearkombiniert werden können. Wendet man auf diesen gefundenen Basis-Satz von n Funktionen jetzt einen Operator O_R an, dann kann die daraus resultierende Funktion stets als Linearkombination des selben Satzes von Funktionen schreiben:

$$\hat{R}\psi_j(x) = O_R \psi_j(x) = \psi_j(R^{-1}x) = \sum_{i=1}^n \psi_i(x) D_{ij}(R) \quad \text{mit} \quad i, j = 1, \dots, n . \quad (2.3.9)$$

Die so erhaltene Darstellung ist von der Dimension n , also der Anzahl der Basisfunktionen. Liefert die Anwendung jedes Operators eine andere linear unabhängige Funktion, so erhält man eine Basis mit der der Gruppenordnung entsprechenden Anzahl von Funktionen. Dies entspricht der bereits besprochenen regulären Darstellung.

Zur Illustration des Verfahrens werde ich das einfache Beispiel der Konstruktion der zweidimensionalen irreduziblen Darstellung der Gruppe C_{3v} durchführen.

Die Gruppe C_{3v} ist von der Ordnung 6 und besteht aus allen Symmetrie-Transformationen von z.B. Ammoniak (NH_3). Die Gruppe besteht aus drei Klassen von einem, zwei und drei Elementen:

$$C_{3v} : \begin{array}{ccc} K_1 & K_2 & K_3 \\ E & C_3, C_3^2 & \sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v \end{array} . \quad (2.3.10)$$

Das Element C_3 ist die Drehung um 120° um die z-Achse, was der Transformation (2.3.1) mit $\theta = 120^\circ$ entspricht. Das zu C_3 inverse Element ist seine zweite Potenz C_3^2 , was einer Drehung um 240° oder um -120° entspricht. Die Spiegelebene σ_v sei die xz-Ebene und die anderen Spiegelebenen σ'_v und σ''_v sind die zu σ_v über C_3 und C_3^2 konjugierten Transformationen (siehe 2.1.2), die sich als:

$$\sigma'_v = C_3 \sigma_v C_3^2 \quad \text{und} \quad \sigma''_v = C_3^2 \sigma_v C_3 \quad (2.3.11)$$

schreiben lassen. Die Transformationsmatrix zu σ_v ist (2.3.2), woraus die restlichen Matrizen über (2.3.11) folgen. Die Inverse einer Spiegelebene ist immer die Spiegelebene selbst! Als Basisfunktionen sollen die zwei reellen 2P-Orbitale p_x und p_y der Form:

$$p_x = \phi(r)x \quad p_y = \phi(r)y \quad (2.3.12)$$

verwendet werden, wobei der Term $\phi(r)$ vom Vektoren-Betrag abhängt und unter den orthogonalen Transformationen in C_{3v} invariant ist. Es reicht, die Matrixdarstellung der Operatoren von E , C_3 und σ_v zu konstruieren, da alle weiteren durch Matrixmultiplikation erhalten werden können. Die Matrixdarstellung von E ist dabei die zweidimensionale Einheitsmatrix. Zuerst wird die Darstellung von C_3 konstruiert:

$$O_{C_3} (p_x \ p_y) = (p_x((C_3)^{-1}\vec{r}) \ p_y((C_3)^{-1}\vec{r})) = (p_x \ p_y) \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (2.3.13)$$

und danach die von σ_v :

$$O_{\sigma_v} (p_x \ p_y) = (p_x((\sigma_v)^{-1}\vec{r}) \ p_y((\sigma_v)^{-1}\vec{r})) = (p_x \ p_y) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \quad (2.3.14)$$

Alle weiteren Matrizen folgen aus den obigen Relationen, so daß man insgesamt die folgenden 6 Matrizen erhält:

$$\begin{aligned} D(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, & D(C_3) &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}, & D(C_3^2) &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}, \\ D(\sigma_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, & D(\sigma'_v) &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & 1 \end{pmatrix}, & D(\sigma''_v) &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.3.15)$$

Die Charaktere dieser Darstellung sind:

$$\chi(E) = 2, \chi(C_3) = \chi(C_3^2) = 1, \chi(\sigma_v) = \chi(\sigma'_v) = \chi(\sigma''_v) = 0 \quad (2.3.16)$$

und erfüllen:

$$\chi^2(E) + 2\chi^2(C_3) + 3\chi^2(\sigma_v) = 2^2 + 2 \cdot 1^2 + 3 \cdot 0^2 = 6 = g, \quad (2.3.17)$$

woraus die Irreduzibilität dieser Darstellung folgt. Die beiden reellen 2P-Orbitale p_x und p_y bilden eine Basis für die zweidimensionale Darstellung von C_{3v} . Dabei gibt es nur eine einzige zweidimensionale irreduzible Darstellung der Gruppe C_{3v} , da wegen (2.2.46) die Relation:

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 6 \quad (2.3.18)$$

gilt, die nur die eine Lösung in \mathbb{N} hat, nämlich zweimal die 1 und einmal die 2:

$$n_1 = n_2 = 1 \quad n_3 = 2. \quad (2.3.19)$$

Aus diesen Informationen kann man die Charaktertabelle der Gruppe C_{3v} konstruieren und die fehlenden eindimensionalen Darstellungen herleiten, von denen eine immer die total symmetrische Darstellung sein muß, welche aus einer Basisfunktion folgt, die unter sämtlichen Gruppenoperationen invariant ist, wie zum Beispiel p_z .

2.3.1 Invarianz von Funktionen und Operatoren

Zunächst sollen noch einmal die Operatoren O_R und ihre Wirkung betrachtet werden. Wendet man den Operator O_R auf die Funktion $\psi(x)$ an, so wird die Funktion zu:

$$O_R\psi(x) = \psi(R^{-1}x) \quad (2.3.20)$$

verändert. Die Operatoren zu den Transformationen sind linear:

$$O_R[\psi(x) + \phi(x)] = O_R\psi(x) + O_R\phi(x) \quad (2.3.21)$$

und es gilt:

$$O_R[\psi(x) \cdot \phi(x)] = [O_R\psi(x)] \cdot [O_R\phi(x)]. \quad (2.3.22)$$

Neben diesen Eigenschaften fordert man auch, daß diese Operatoren das Skalarprodukt bzw. das Überlapp-Integral zweier Funktionen bei der Transformation nicht ändern:

$$\langle O_R f | O_R g \rangle = \langle f | O_R^\dagger O_R | g \rangle \stackrel{!}{=} \langle f | g \rangle, \quad (2.3.23)$$

was auf die Unitarität:

$$O_R^\dagger O_R = O_R O_R^\dagger = \hat{1} \quad (2.3.24)$$

der Operatoren führt.

Nun kann es Funktionen geben, für die:

$$O_R\psi(x) = \psi(x) \quad (2.3.25)$$

gilt, was mit:

$$\psi(x) \equiv \psi(R^{-1}x) \quad \text{oder} \quad \psi(Rx) \equiv \psi(x) \quad (2.3.26)$$

identisch ist. Die Funktion nimmt am Bildpunkt Rx den selben Wert wie am Ausgangspunkt x an. In diesem Fall sagt man, daß die Funktion ψ *invariant* unter der Transformation R und der Operation O_R ist.

Hat man es anstatt mit einer Funktion mit einem allgemeinen Operator $\hat{\mathcal{H}}(x)$ zu tun, der auf eine Funktion $\psi(x)$ nach:

$$\phi(x) = \hat{\mathcal{H}}(x)\psi(x) \quad (2.3.27)$$

wirkt, dann gilt einerseits:

$$\begin{aligned} O_R[\hat{\mathcal{H}}(x)\psi(x)] &= O_R\phi(x) = \phi(R^{-1}x) = \dots \\ &= \hat{\mathcal{H}}(R^{-1}x)\psi(R^{-1}x) = \hat{\mathcal{H}}(R^{-1}x)O_R\psi(x) \end{aligned} \quad (2.3.28)$$

und andererseits auch:

$$O_R[\hat{\mathcal{H}}(x)\psi(x)] = O_R\hat{\mathcal{H}}(x)O_R^{-1}O_R\psi(x) . \quad (2.3.29)$$

Also ist der transformierte Operator gleich:

$$\hat{\mathcal{H}}'(x) = \hat{\mathcal{H}}(R^{-1}x) = O_R\hat{\mathcal{H}}(x)O_R^{-1} . \quad (2.3.30)$$

Ein allgemeiner Operator transformiert anders als eine Funktion. Ist der transformierte Operator mit sich selbst identisch, also:

$$\hat{\mathcal{H}}'(x) = \hat{\mathcal{H}}(x) , \quad (2.3.31)$$

dann gilt:

$$\hat{\mathcal{H}}'(x) = \hat{\mathcal{H}}(R^{-1}x) = O_R\hat{\mathcal{H}}(x)O_R^{-1} = \hat{\mathcal{H}}(x) \quad (2.3.32)$$

oder:

$$O_R\hat{\mathcal{H}}(x) = \hat{\mathcal{H}}(x)O_R . \quad (2.3.33)$$

Ein solcher Operator wird wieder *invariant* genannt. Die Invarianz bezüglich eines Operators O_R äußert sich entweder durch das Verschwinden des Kommutators:

$$\{O_R, \hat{\mathcal{H}}(x)\} \equiv O_R\hat{\mathcal{H}}(x) - \hat{\mathcal{H}}(x)O_R = 0 \quad (2.3.34)$$

oder dadurch, daß der Operator seine Form bei Transformation der Koordinaten behält:

$$\hat{\mathcal{H}}(x) = \hat{\mathcal{H}}(R^{-1}x) \quad \text{oder} \quad \hat{\mathcal{H}}(Rx) = \hat{\mathcal{H}}(x) . \quad (2.3.35)$$

Nun kann man eine Verbindung zur Physik beim Betrachten der *Schrödinger-Gleichung* in ihrer zeitunabhängigen Form herstellen:

$$\hat{\mathcal{H}}(x)\psi_i(x) = \epsilon\psi_i(x) . \quad (2.3.36)$$

Die n linear unabhängigen Eigenfunktionen $\psi_i(x)$ gehören alle zum selben Eigenwert ϵ , man sagt auch zum *n -fach entarteten* Eigenwert ϵ . Ist der Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}(x)$ invariant unter einer Transformation R , dann liefert der dazu gehörende Operator O_R :

$$O_R[\hat{\mathcal{H}}\psi_i] = O_R\hat{\mathcal{H}}O_R^{-1}O_R\psi_i = \hat{\mathcal{H}}[O_R\psi_i] = \epsilon O_R\psi_i \quad (2.3.37)$$

und auch $O_R\psi_i$ ist eine Eigenfunktion zum selben Eigenwert ϵ . Damit kann $O_R\psi_i$ immer als Linearkombination:

$$O_R\psi_j = \sum_{i=1}^n \psi_i D_{ij}(R) \quad (2.3.38)$$

geschrieben werden. Führt man dies für alle Operatoren R der Symmetriegruppe des Hamilton-Operators durch, so erhält man eine Darstellung $D_{ij}(R)$ dieser Gruppe in n Dimensionen.

Die Eigenfunktionen zu jedem Energieniveau bilden eine Basis für eine Darstellung der Symmetrie-Gruppe des Hamilton-Operators. Charakterisiert man die möglichen Darstellungen der Symmetrie-Gruppe, so kann man dadurch auch die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators klassifizieren.

2.3.2 Konstruktion der Basis irred. Darstellungen

Wie in 2.3 beschrieben, kann man von jeder Funktion aus starten, um eine Darstellung einer Gruppe \mathcal{G} zu konstruieren, indem man alle Transformationen der Gruppe auf die Funktion ψ anwendet. Nach der Transformation durch alle Elemente der Gruppe ist entweder ψ selbst eine Basisfunktion oder man kann ψ linear durch Basisfunktionen ausdrücken. Diese Aussage bleibt auch dann richtig, wenn man die Darstellung in ihre irreduziblen Teile aufspaltet. Somit kann man jede Funktion ψ als Summe von Funktionen schreiben, die als Basisfunktionen für die verschiedenen irreduziblen Darstellungen dienen können:

$$\psi = \sum_{\mu} \sum_{i=1}^{n_{\mu}} \psi_i^{(\mu)} . \quad (2.3.39)$$

Die allgemeinste dieser Funktionen liefert bei Anwendung jedes Operators der Gruppe eine andere linear-unabhängige Funktion $O_R\psi$, was auf die bekannte reguläre Darstellung führt. Die Basisfunktionen für die ν -te irreduzible Darstellung erfüllen die Gleichungen:

$$O_R\psi_i^{(\nu)} = \sum_{j=1}^{n_{\nu}} \psi_j^{(\nu)} D_{ji}^{(\nu)}(R) . \quad (2.3.40)$$

Man sagt auch, daß die Funktion $\psi_i^{(\nu)}$ zur i -ten Zeile der ν -ten irreduziblen Darstellung gehört. Man sucht nun eine notwendige Bedingung für die Zugehörigkeit einer Funktion zu einer irreduziblen Darstellung. Man erhält diese, indem man $D_{lm}^{\mu*}(R)$ an (2.3.40) multipliziert und über alle R 's summiert. Die Anwendung des Orthogonalitäts-Theorems liefert dann:

$$\sum_R D_{lm}^{\mu*}(R) O_R \psi_i^{(\nu)} = \frac{g}{n_\nu} \psi_l^{(\nu)} \delta_{mi} \delta_{\mu\nu} . \quad (2.3.41)$$

Daraus folgt für $\mu = \nu$ und $i = l = m$ eine **notwendige** Bedingung dafür, daß die Funktion $\psi_i^{(\mu)}$ die i -te Basisfunktion der μ -ten irreduziblen Darstellung ist:

$$\frac{n_\mu}{g} \sum_R D_{ii}^{\mu*}(R) O_R \psi_i^{(\mu)} = \psi_i^{(\mu)} . \quad (2.3.42)$$

Erfüllt eine Funktion diese Eigenschaft, dann lassen sich die $n - 1$ fehlenden "Partner" dieser Funktion finden, die alle zusammen die Basis für die irreduzible Darstellung bilden. Die Partner findet man aus der obigen Relation (2.3.41) für $\mu = \nu$, $m = i$ und Multiplikation mit g/n_μ :

$$\frac{n_\mu}{g} \sum_R D_{lm}^{\mu*}(R) O_R \psi_m^{(\mu)} = \psi_l^{(\mu)} . \quad (2.3.43)$$

Diese Relation kann man auch in der Form:

$$\hat{\Pi}_{lm}^{(\mu)} \psi_m^{(\mu)} = \psi_l^{(\mu)} \quad (2.3.44)$$

schreiben, wobei der **Projektions-Operator**:

$$\hat{\Pi}_{lm}^{(\mu)} := \frac{n_\mu}{g} \sum_R D_{lm}^{\mu*}(R) O_R = \frac{n_\mu}{g} \sum_R D_{lm}^{\mu*}(R) \hat{R} \quad (2.3.45)$$

hier als eine Art **Schiebeoperator** wirkt, der aus einer Funktion $\psi_m^{(\nu)}$ zur ν -ten irreduziblen Darstellung eine andere zur gleichen Darstellung gehörende Funktion $\psi_l^{(\nu)}$ erzeugt. Dieser Operator liefert für $l = m$ auch die notwendige Bedingung (2.3.42) für eine Basisfunktion.

Der Operator (2.3.45) ist für die Konstruktion von Basisfunktionen sehr wichtig. Von diesen Operatoren $\hat{\Pi}_{ij}^{(\mu)}$ gibt es für jede irreduzible Darstellung $D^{(\mu)}$ immer n_μ^2 Stück. Hat man eine allgemeine Funktion ψ_0 , aus der g linear-unabhängige Funktionen $O_R \psi_0$ entstehen, welche die Basis für die reguläre Darstellung bilden, dann bilden die n_μ Funktionen:

$$\psi_{ik}^{(\mu)} := \hat{\Pi}_{ik}^{(\mu)} \psi_0 \quad (2.3.46)$$

mit **festem zweiten Index** k eine Basis für die μ -te irreduzible Darstellung:

$$O_R \psi_{ik}^{(\nu)} = \sum_{j=1}^{n_\nu} \psi_{jk}^{(\nu)} D_{ji}^{(\nu)}(R) . \quad (2.3.47)$$

Von diesen Basen gibt es n_μ unabhängige Sätze, was nicht verwunderlich ist, da jede irreduzible Darstellung so oft, wie ihre Dimension in der regulären Darstellung auftaucht. Sollte die Funktion ψ_0 einige Symmetrieeigenschaften bezüglich \mathcal{G} haben, dann liefert die Anwendung des Operators $\hat{\Pi}_{ij}^{(\mu)}$ in einigen Fällen Null. Allgemein gilt:

$$\hat{\Pi}_{ij}^{(\mu)} \psi_{mn}^{(\nu)} = \delta_{\mu\nu} \delta_{jm} \psi_{in}^{(\mu)} \quad (2.3.48)$$

oder in Operator-Form:

$$\hat{\Pi}_{ij}^{(\mu)} \hat{\Pi}_{mn}^{(\nu)} = \delta_{\mu\nu} \delta_{jm} \hat{\Pi}_{in}^{(\mu)} \quad . \quad (2.3.49)$$

Die Anwendung von $\hat{\Pi}_{ik}^{(\alpha)}$ auf eine Basisfunktion einer irreduziblen Darstellung ergibt entweder Null oder eine andere Basisfunktion der selben irreduziblen Darstellung. Der Operator $\hat{\Pi}_{ii}^{(\mu)}$ ist ein Projektor:

$$\hat{\Pi}_{ii}^{(\mu)} \hat{\Pi}_{ii}^{(\mu)} = \hat{\Pi}_{ii}^{(\mu)} \quad , \quad (2.3.50)$$

er vernichtet alle Basisfunktionen außer $\psi_{in}^{(\mu)}$. Die aus der Zerlegung der regulären Darstellung hervorgehenden Basisfunktionen $\psi_{mn}^{(\mu)}$ besitzen die Eigenschaft [9] :

$$\frac{1}{Norm} \int \psi_{ik}^{(\mu)*} \psi_{mn}^{(\nu)} dV = \delta_{\mu\nu} \delta_{im} \begin{cases} K(\mu; k, n) & \text{für } k \neq n \\ 1 & \text{für } k = n \end{cases} \quad , \quad (2.3.51)$$

wobei $K(\mu; k, n)$ nur von der Wahl der Basissätze k und n und der irreduziblen Darstellung μ abhängt. Das Integral umfasst dabei den gesamten Raum und muß somit unabhängig von allen Transformationen sein. Man weiß nun, daß die so konstruierten Basisfunktionen nur dann orthonormal sind, wenn sie zum selben Basissatz gehören!

Eine beliebige Funktion ψ kann als Summe von Funktionen geschrieben werden, die entsprechend der irreduziblen Darstellungen einer Gruppe transformieren:

$$\psi = \sum_{\mu} \sum_{i=1}^{n_{\mu}} \psi_{ii}^{(\mu)} \quad . \quad (2.3.52)$$

Die Summe μ läuft dabei über alle irreduziblen Darstellungen der Gruppe und i über alle unabhängigen Basen der Darstellung $D^{(\mu)}$ $i = 1, 2, \dots, n_{\mu}$. Die Funktionen $\psi_{ii}^{(\mu)}$ folgen aus:

$$\psi_{ii}^{(\mu)} = \hat{\Pi}_{ii}^{(\mu)} \psi \quad . \quad (2.3.53)$$

Zur Konstruktion der Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen erzeugt man die erste Basisfunktion durch Anwendung des Projektors:

$$\psi_j^{(\mu)} = \hat{\Pi}_{jj}^{(\mu)} \psi \quad (2.3.54)$$

und leitet die restlichen Partner durch Anwendung des Schiebeoperators her:

$$\hat{\Pi}_{ij}^{(\mu)} \psi_j^{(\mu)} = \psi_i^{(\mu)} \quad . \quad (2.3.55)$$

Will man nicht jede Komponente einzeln konstruieren, sondern nur die Summe aus den Basisfunktionen einer irreduziblen Darstellung, dann gibt es dafür einen weit einfacheren Operator, der anstatt der Darstellungsmatrizen nur die Charaktere enthält. Man sagt, daß eine Funktion “zur ν -ten irreduziblen Darstellung gehört”, wenn sie die Summe der Basisfunktionen dieser Darstellung ist:

$$\psi^{(\mu)} := \sum_{i=1}^{n_\mu} \psi_i^{(\mu)} \quad . \quad (2.3.56)$$

Der Operator zur Erzeugung einer solchen Funktion folgt aus (2.3.41) für $l = m$ und Summation über l , was auf:

$$\sum_l \sum_R D_{ll}^{(\mu)*}(R) O_R \psi_i^{(\nu)} = \sum_R \chi^{(\mu)*}(R) O_R \psi_i^{(\nu)} = \frac{g}{n_\nu} \delta_{\mu\nu} \sum_l \delta_{li} \psi_l^{(\nu)} = \frac{g}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \psi_i^{(\nu)} \quad (2.3.57)$$

führt. Nachfolgende Summation über i , Multiplikation mit n_μ/g und Identifikation von (2.3.56) liefert dann:

$$\hat{P}^{(\mu)} \psi^{(\nu)} := \frac{n_\mu}{g} \sum_R \chi^{(\mu)*} O_R \psi^{(\nu)} = \delta_{\mu\nu} \psi^{(\nu)} \quad . \quad (2.3.58)$$

Dabei ist der Operator:

$$\hat{P}^{(\mu)} := \sum_{i=1}^{n_\mu} \hat{\Pi}_{ii}^{(\mu)} = \frac{n_\mu}{g} \sum_R \chi^{(\mu)*} O_R \quad (2.3.59)$$

auch ein Projektor, aber mit der schwächeren Eigenschaft:

$$\hat{P}^{(\mu)} \psi^{(\nu)} = \psi^{(\mu)} \delta_{\mu\nu} \quad . \quad (2.3.60)$$

Diese Eigenschaft versetzt ihn in die Lage, aus einer beliebigen Funktion ψ , die ja wegen (2.3.39) bzw. (2.3.52) als:

$$\psi = \sum_{\mu} \psi^{(\mu)} \quad (2.3.61)$$

geschrieben werden kann, den Funktions-Anteil zur μ -ten irreduziblen Darstellung herauszuprojizieren:

$$\psi^{(\mu)} = \hat{P}^{(\mu)} \psi \quad . \quad (2.3.62)$$

Der Operator $\hat{P}^{(\mu)}$ ist natürlich nicht so aussagekräftig wie $\hat{\Pi}_{lm}^{(\mu)}$, aber er besitzt den Vorteil, daß er unter Ähnlichkeitstransformationen zu äquivalenten Darstellungen seine Form nicht ändert! Außerdem kann $\hat{P}^{(\mu)}$ immer konstruiert werden,

da man zu fast jeder Gruppe Charaktertabellen in der Literatur finden kann. Im Falle einer eindimensionalen irreduziblen Darstellung sind die Charaktere mit den Matrizen identisch und somit stimmt dann auch (2.3.59) mit dem allgemeinen Projektor (2.3.45) überein. Im Falle der voll-symmetrischen Darstellung $D^{(1)}$ sind alle Matrizen identisch 1 und der Projektor lautet:

$$\hat{\Pi}^{(1)} = \hat{P}^{(1)} = \frac{1}{g} \sum_R O_R \quad . \quad (2.3.63)$$

Die oben vorgestellten Operatoren sind die wohl wichtigsten Werkzeuge zur Konstruktion von Basisfunktionen irreduzibler Darstellungen. Diese Basisfunktionen werden in der Literatur auch oft als *Symmetrie-adaptierte Linear-Kombinationen* oder kurz *SALC's* bezeichnet, wenn sie aus den Wellenfunktionen verschiedener Atome eines Moleküls im Rahmen der *LCAO*-Näherung aufgebaut sind. Können die Funktionen zu einer bestimmten irreduziblen Darstellung nicht durch "hinsehen" gefunden werden, so erfüllen die obigen Operatoren in jedem Fall diese Aufgabe.

2.4 Direkte Produkte von Darstellungen

Neben der direkten Addition von Darstellungen gibt es noch eine andere Möglichkeit, aus bestehenden Darstellungen Neue zu gewinnen, nämlich das sogenannte *direkte Produkt* oder auch *Kronecker-Produkt* von Darstellungen. Diese Prozedur ist der bereits besprochenen Konstruktion der irreduziblen Darstellungen eines direkten Produktes zweier Gruppen sehr ähnlich. Die Arbeit mit Produkt-Darstellungen ist gerade für das hier betrachtete Problem von größter Wichtigkeit. Das direkte Produkt zweier Darstellungen spielt eine fundamentale Rolle in der Theorie gekoppelter Systeme und in der Herleitung von Auswahlregeln. Hier soll die mathematische Basis für diese Anwendungen geschaffen werden.

2.4.1 Das Kronecker-Produkt

Man habe zwei Sätze von Eigenfunktionen des Hamilton-Operators zu verschiedenen Eigenwerten λ_μ und λ_ν . Beide Sätze sollen die Basis für eine irreduzible Darstellung der Symmetriegruppe des Hamiltonians bilden, was die Abwesenheit zufälliger Entartung voraus setzt. Der erste Satz zum Eigenwert λ_μ bestehe aus den n_μ Funktionen $\psi_i^{(\mu)}$ mit $i = 1, \dots, n_\mu$ und bilde die μ -te irreduzible Darstellung $D^{(\mu)}$ der Symmetriegruppe des Hamiltonians:

$$O_R \psi_j^{(\mu)} = \sum_{i=1}^{n_\mu} \psi_i^{(\mu)} D_{ij}^{(\mu)}(R). \quad (2.4.1)$$

Der zweite Satz zum Eigenwert λ_ν bestehe aus n_ν Funktionen $\phi_i^{(\nu)}$ mit $i = 1, \dots, n_\nu$ und bilde die ν -te irreduzible Darstellung $D^{(\nu)}$ der Symmetriegruppe des Hamiltonians:

$$O_R \phi_m^{(\nu)} = \sum_{l=1}^{n_\nu} \phi_l^{(\nu)} D_{lm}^{(\nu)}(R). \quad (2.4.2)$$

Die Multiplikation dieser beiden Gleichungen liefert mit der Eigenschaft (2.3.22) der Operatoren folgende neue Darstellung der Symmetriegruppe \mathcal{G} des Hamiltonians:

$$\begin{aligned} O_R(\psi_j^{(\mu)} \phi_m^{(\nu)}) &= (O_R \psi_j^{(\mu)})(O_R \phi_m^{(\nu)}) = \dots \\ &= \sum_{il} \psi_i^{(\mu)} \phi_l^{(\nu)} D_{ij}^{(\mu)}(R) D_{lm}^{(\nu)}(R) = \dots \\ &= \sum_{il} \psi_i^{(\mu)} \phi_l^{(\nu)} D_{il,jm}^{(\mu \times \nu)}(R). \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

Die Basisfunktionen der Produktdarstellung sind die Produkte $\psi_i^{(\mu)} \phi_l^{(\nu)}$ und die Produktdarstellung selbst schreibt man als $D^{(\mu \times \nu)}$ oder auch $D^{(\mu)} \times D^{(\nu)}$. Diese

Produktarstellung nennt man das *Kronecker-Produkt* oder auch *direktes Produkt* der Darstellungen $D^{(\mu)}$ und $D^{(\nu)}$. Allgemein gilt:

$$D^{(\mu \times \nu)}(RS) = D^{(\mu \times \nu)}(R) \cdot D^{(\mu \times \nu)}(S). \quad (2.4.4)$$

Zur Indizierung der Matrixelemente in einer solchen Matrix werden die gewöhnungsbedürftigen, aber üblichen Doppel- oder Produktindizes ij verwendet. Die Indizierung funktioniert folgendermaßen:

$$D_{il,jm}^{(\mu \times \nu)}(R) = (D^{(\mu)}(R) \times D^{(\nu)}(R))_{il,jm} = D_{ij}^{(\mu)}(R) D_{lm}^{(\nu)}(R). \quad (2.4.5)$$

Man betrachtet die $\psi_i^{(\mu)} \phi_l^{(\nu)}$'s als Komponenten eines Vektors im $(n_\mu \cdot n_\nu)$ -dimensionalen Produktraum. Die Produkte müssen natürlich linear unabhängig sein, denn sonst hätte man weniger Dimensionen, da man Terme zusammenfassen kann. Läuft der Einzel-Index i von 1 bis 2 und j von 1 bis 3, dann läuft der Produkt-Index ij über die Werte 11, 12, 13, 21, 22, 23.

Die Regeln für das direkte Produkt sind recht einfach. Sind A_1, A_2, \dots Matrizen der Dimension $n \times n$ und B_1, B_2, \dots Matrizen der Dimension $m \times m$, dann sind die Kronecker-Produkte $A_1 \times B_1, A_2 \times B_2, \dots$ Matrizen der Dimension $mn \times mn$ und jede besteht aus:

$$(A_\nu \times B_\nu)_{ik,jl} = (A_\nu)_{ij} (B_\nu)_{kl}. \quad (2.4.6)$$

Für gemischte Produkte gilt:

$$(A_1 \times B_1) \cdot (A_2 \times B_2) = (A_1 A_2) \times (B_1 B_2) \quad (2.4.7)$$

oder allgemein:

$$(A_1 \times B_1) \cdot (A_2 \times B_2) \cdots (A_s \times B_s) = (A_1 A_2 \cdots A_s) \times (B_1 B_2 \cdots B_s). \quad (2.4.8)$$

Das direkte Produkt zweier Matrizen kann in Block-Form geschrieben werden:

$$A \times B = \begin{bmatrix} a_{11}B & a_{12}B & \dots & a_{1n}B \\ a_{21}B & a_{22}B & \dots & a_{2n}B \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1}B & a_{n2}B & \dots & a_{nn}B \end{bmatrix}, \quad (2.4.9)$$

wobei jeder Eintrag ein Block ist, der aus den Elementen der im Produkt zweiten Matrix B besteht, die alle mit dem entsprechenden Element a_{ij} der im Produkt ersten Matrix A multipliziert wurden. Es ist klar daß, obwohl $A \times B \neq B \times A$ gilt, die beiden Produkte durch gezielte Vertauschung bestimmter Zeilen und Spalten ineinander überführt werden können, was einer Ähnlichkeitstransformation entspricht. Die Charaktere solcher Produkte hängen somit nicht von deren Reihenfolge ab. Der Charakter eines direkten Produktes zweier Darstellungs-Matrizen $D^{(\mu)}(R) \times D^{(\nu)}(R)$ wird mit:

$$\chi^{(\mu)} \times \chi^{(\nu)}(R) = \chi^{(\mu \times \nu)}(R) \quad (2.4.10)$$

bezeichnet und ist einfach das Produkt der Charaktere der Faktoren:

$$\chi^{(\mu \times \nu)}(R) = \sum_{i,j} D_{ii}^{(\mu)}(R) D_{jj}^{(\nu)}(R) = \chi^{(\mu)}(R) \cdot \chi^{(\nu)}(R). \quad (2.4.11)$$

2.4.2 Symmetrisierte und antisym. Darstellungen

Bevor die Zerlegung eines allgemeinen Kronecker-Produktes durchgeführt wird, soll noch der Spezialfall eines direkten Produktes aus zwei gleichen Darstellungen (identische Matrizen) betrachtet werden. Zunächst seien die beiden gleichen Darstellungen auf verschiedenen Basen $\psi_i^{(\mu)}$ und $\phi_i^{(\mu)}$ aufgebaut, die voneinander unabhängig sind. Dabei ist das direkte Produkt einer Darstellung der Dimension > 1 mit sich selbst immer reduzibel, was nun genauer untersucht wird. Man betrachte die Definition der Produktdarstellung (2.4.3) für $\mu = \nu$ einmal direkt:

$$O_R(\psi_j^{(\mu)} \phi_l^{(\mu)}) = \sum_{ik} \psi_i^{(\mu)} \phi_k^{(\mu)} D_{ij}^{(\mu)}(R) D_{kl}^{(\mu)}(R) \quad (2.4.12)$$

und einmal mit vertauschten Einzelindizes j und l :

$$O_R(\psi_l^{(\mu)} \phi_j^{(\mu)}) = \sum_{ik} \psi_i^{(\mu)} \phi_k^{(\mu)} D_{il}^{(\mu)}(R) D_{kj}^{(\mu)}(R). \quad (2.4.13)$$

Bildet man nun Summe und Differenz der beiden obigen Gleichungen, dann erhält man:

$$\begin{aligned} O_R(\psi_j^{(\mu)} \phi_l^{(\mu)} + \psi_l^{(\mu)} \phi_j^{(\mu)}) &= \sum_{ik} \psi_i^{(\mu)} \phi_k^{(\mu)} [D_{ij}^{(\mu)}(R) D_{kl}^{(\mu)}(R) + D_{il}^{(\mu)}(R) D_{kj}^{(\mu)}(R)] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ik} (\psi_i^{(\mu)} \phi_k^{(\mu)} + \psi_k^{(\mu)} \phi_i^{(\mu)}) [D_{ij}^{(\mu)}(R) D_{kl}^{(\mu)}(R) + D_{il}^{(\mu)}(R) D_{kj}^{(\mu)}(R)] \end{aligned} \quad (2.4.14)$$

und:

$$\begin{aligned} O_R(\psi_j^{(\mu)} \phi_l^{(\mu)} - \psi_l^{(\mu)} \phi_j^{(\mu)}) &= \sum_{ik} \psi_i^{(\mu)} \phi_k^{(\mu)} [D_{ij}^{(\mu)}(R) D_{kl}^{(\mu)}(R) - D_{il}^{(\mu)}(R) D_{kj}^{(\mu)}(R)] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ik} (\psi_i^{(\mu)} \phi_k^{(\mu)} - \psi_k^{(\mu)} \phi_i^{(\mu)}) [D_{ij}^{(\mu)}(R) D_{kl}^{(\mu)}(R) - D_{il}^{(\mu)}(R) D_{kj}^{(\mu)}(R)], \end{aligned} \quad (2.4.15)$$

wobei beides Darstellungen sind. Das Produkt $D^{(\mu)} \times D^{(\mu)}$ der Darstellung $D^{(\mu)}$ mit sich selbst ist somit, abgesehen von dem trivialen Fall $n_\mu = 1$, stets in die direkte Summe der beiden obigen Darstellungen zerlegbar. Dabei wird die Darstellung (2.4.14) als *symmetrische Darstellung* mit dem Symbol $[D^{(\mu)} \times D^{(\mu)}]$ und

(2.4.15) als *antisymmetrische Darstellung* mit dem Symbol $\{D^{(\mu)} \times D^{(\mu)}\}$ bezeichnet. Das direkte Produkt einer Darstellung $D^{(\mu)}$ ($n_\mu > 1$) mit sich selbst wird folgendermaßen zerlegt:

$$D^{(\mu)} \times D^{(\mu)} = [D^{(\mu)} \times D^{(\mu)}] \oplus \{D^{(\mu)} \times D^{(\mu)}\}. \quad (2.4.16)$$

Diese Darstellungen können wiederum reduzibel sein. Die Matrizen der symmetrischen und der antisymmetrischen Darstellung sind:

$$[D^{(\mu)} \times D^{(\mu)}(R)]_{kl,ij} = \frac{1}{2}[D_{ki}^{(\mu)}(R)D_{lj}^{(\mu)}(R) + D_{li}^{(\mu)}(R)D_{kj}^{(\mu)}(R)] \quad (2.4.17)$$

$$\{D^{(\mu)} \times D^{(\mu)}(R)\}_{kl,ij} = \frac{1}{2}[D_{ki}^{(\mu)}(R)D_{lj}^{(\mu)}(R) - D_{li}^{(\mu)}(R)D_{kj}^{(\mu)}(R)] \quad (2.4.18)$$

und die zugehörigen Charaktere lauten:

$$[\chi^{(\mu)} \times \chi^{(\mu)}(R)] = \frac{1}{2}[(\chi(R))^2 + \chi(R^2)] \quad (2.4.19)$$

$$\{\chi^{(\mu)} \times \chi^{(\mu)}(R)\} = \frac{1}{2}[(\chi(R))^2 - \chi(R^2)]. \quad (2.4.20)$$

Die Dimensionen dieser Darstellungen sind $\frac{1}{2}n_\mu(n_\mu + 1)$ für die symmetrische und $\frac{1}{2}n_\mu(n_\mu - 1)$ für die antisymmetrische Darstellung.

Zuletzt soll noch der Fall des direkten Quadrates $[D^{(\mu)}]^2$ betrachtet werden, bei dem nicht nur die Matrizen, sondern auch die Basisfunktionen die selben sind, $\psi_i^{(\mu)} = \phi_i^{(\mu)}$. In diesem Fall verschwindet die antisymmetrische Darstellung identisch und es bleibt nur die symmetrische, was verständlich ist, denn das direkte Quadrat ist ja symmetrisch bezüglich Vertauschung seiner Faktoren. Der Charakter des direkten Quadrates ist somit:

$$[\chi^{(\mu)}]^2(R) = \frac{1}{2}[(\chi(R))^2 + \chi(R^2)]. \quad (2.4.21)$$

Neben dem Quadrat können auch noch höhere Potenzen gebildet werden. Zum Beispiel sind die Charaktere der dritten und vierten Potenz einer Darstellung gleich:

$$[\chi^{(\mu)}]^3(R) = \frac{1}{6}(\chi(R))^3 + \frac{1}{2}\chi(R)\chi(R^2) + \frac{1}{3}\chi(R^3) \quad (2.4.22)$$

und:

$$\begin{aligned} [\chi^{(\mu)}]^4(R) &= \frac{1}{24}(\chi(R))^4 + \frac{1}{4}(\chi(R))^2\chi(R^2) + \dots \\ &\dots + \frac{1}{3}\chi(R)\chi(R^3) + \frac{1}{8}(\chi(R^2))^2 + \frac{1}{4}\chi(R^4). \end{aligned} \quad (2.4.23)$$

2.4.3 Die Clebsch-Gordan-Entwicklung

Das direkte Produkt zweier irreduzibler Darstellungen einer Gruppe \mathcal{G} ist im allgemeinen reduzibel. Zur Analyse der Produktdarstellung geht man von ihren Charakteren:

$$\chi^{(\mu \times \nu)}(R) = \chi^{(\mu)}(R) \cdot \chi^{(\nu)}(R) \quad (2.4.24)$$

aus und benutzt die bereits vorgestellten Charaktermethoden, wie:

$$a_\sigma = \frac{1}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}} \chi^{(\mu \times \nu)}(R) \chi^{(\sigma)*}(R), \quad (2.4.25)$$

welche angibt, wie oft $D^{(\sigma)}$ in $D^{(\mu \times \nu)}$ vorkommt. Durch Kombination dieser beiden Relationen erhält man den bequemen Ausdruck:

$$a_\sigma = \frac{1}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}} \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R) \chi^{(\sigma)*}(R) \quad (2.4.26)$$

für die Anzahl der $D^{(\sigma)}$'s im Kronecker-Produkt $D^{(\mu \times \nu)}$. Die a_σ 's sind die Koeffizienten in der Entwicklung von $D^{(\mu)} \times D^{(\nu)}$ in irreduzible Darstellungen:

$$D^{(\mu)} \times D^{(\nu)} = \sum_{\sigma} a_\sigma D^{(\sigma)} \quad (2.4.27)$$

und sie sind ganze positive Zahlen oder Null. Diese Entwicklung nennt man *Clebsch-Gordan Entwicklung*. Man schreibt sie in der Literatur auch manchmal als:

$$D^{(\mu)} \times D^{(\nu)} = \sum_{\sigma} (\mu\nu\sigma) D^{(\sigma)}, \quad (2.4.28)$$

wobei hier $(\mu\nu\sigma)$ angibt, wie oft die irreduzible Darstellung $D^{(\sigma)}$ im direkten Produkt $D^{(\mu)} \times D^{(\nu)}$ vorkommt. Dabei gilt $(\mu\nu\sigma) = (\nu\mu\sigma)$.

Für die Entwicklung von Übergangsregeln ist es wichtig zu wissen, ob die total symmetrische irreduzible Darstellung $D^{(1)}$ in einem direkten Produkt vorkommt. Wie bereits erwähnt, besitzt jede Gruppe diese eindimensionale irreduzible Darstellung, deren Matrizen bzw. Charaktere alle identisch 1 sind:

$$D^{(1)}(R) = \chi^{(1)}(R) = 1 \quad \text{für alle } R \in \mathcal{G}. \quad (2.4.29)$$

Damit folgt aus (2.4.26) ein Kriterium für das Vorkommen für $D^{(1)}$ in einem direkten Produkt zweier irreduzibler Darstellungen:

$$a_1 = \frac{1}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}} \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R) = \delta_{\mu\nu^*}. \quad (2.4.30)$$

Das bedeutet, daß die total symmetrische Darstellung dann und nur dann einmal im Kronecker-Produkt $D^{(\mu)} \times D^{(\nu)}$ vorkommt, wenn die beiden Darstellungen

das Komplex-Konjugierte voneinander sind $D^{(\mu)} = D^{(\nu)*}$. Sind die Darstellungen reell, dann kommt $D^{(1)}$ nur im direkten Produkt einer Darstellung mit sich selbst vor. Die einzelne Basisfunktion der total symmetrischen Darstellung ist invariant unter allen Transformationen der Gruppe \mathcal{G} und ist nur dann als Linearkombination von Produktfunktionen darstellbar, wenn die Produktfunktionen aus Basisfunktionen zueinander konjugiert-komplexer irreduzibler Darstellungen $D^{(\mu)}$ und $D^{(\nu)}$ mit $D^{(\mu)} = D^{(\nu)*}$ gebildet werden. Dabei ist zu beachten, daß hier nur unitäre Darstellungen behandelt werden.

In Analogie zum direkten Produkt zweier irreduzibler Darstellungen einer Gruppe kann man auch direkte Produkte einer beliebigen Anzahl von irreduziblen Darstellungen bilden. Die Charaktere eines solchen Kronecker-Produktes sind gleich dem Produkt aus den Charakteren der Faktor-Darstellungen:

$$\chi^{(\alpha \times \beta \times \dots \times \omega)}(R) = \chi^{(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)}(R) \dots \chi^{(\omega)}(R) . \quad (2.4.31)$$

2.4.4 Einfach reduzierbare Gruppen

Bei der folgenden expliziten Bestimmung der Basisfunktionen der Darstellungen, die in einem direkten Produkt auftauchen, ist es wichtig zu wissen, ob eine Darstellung mehrmals in einem Kronecker-Produkt auftaucht. Kommt in einem direkten Produkt zweier irreduzibler Darstellungen nie eine Darstellung öfter als einmal vor, so ist dies eine Eigenschaft der Gruppe. Man definiert *einfach reduzible Gruppen*. Eine *einfach reduzible Gruppe* \mathcal{G} hat die Eigenschaften:

- a) Jedes Element von \mathcal{G} ist äquivalent zu seinem Inversen.
- b) Das Kronecker-Produkt zweier irreduzibler Darstellungen von \mathcal{G} enthält jede irreduzible Darstellung höchstens einmal.
- c) Alle Charaktere der irreduziblen Darstellungen von \mathcal{G} sind reell bzw. zu einer reellen Darstellung äquivalent.

Die Eigenschaft a) bedeutet, daß jedes Element mit seinem Inversen in der selben Klasse ist. Solche Klassen nennt man *ambivalent*. Ob eine Gruppe zu einer vorliegenden Symmetrie einfach reduzibel ist, hat weitreichende physikalische Konsequenzen. Ist die Gruppe einfach reduzibel, so kann die Wellenfunktion eines aus zwei Teilen gekoppelten Systems bis auf einen Phasenfaktor allein aus ihren Symmetrie-Eigenschaften bestimmt werden.

Die einfache Reduzibilität äußert sich aber auch in den Darstellungen des Kronecker-Produktes. Nach Wigner teilt man irreduzible Darstellungen in drei Typen ein:

- Typ 1 (Ganze Darstellungen):
 D ist reell oder kann auf reelle Form gebracht werden.

- Typ 2 (Halbe Darstellungen):
 D ist äquivalent zu D^* , kann aber nicht auf reelle Form gebracht werden.
- Typ 3 (Komplexe Darstellungen):
 D ist nicht äquivalent zu D^* .

Für diese Unterscheidung gibt es ein einfaches Charakterkriterium:

$$\frac{1}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}} \chi^{(\mu)}(R^2) = c^{(\mu)} = \begin{cases} +1 & \text{für Typ 1} \\ -1 & \text{für Typ 2} \\ 0 & \text{für Typ 3} \end{cases} \quad (2.4.32)$$

Eine einfach reduzible Gruppe besitzt also nur ganze und halbe Darstellungen, was bedeutet, daß D äquivalent zu D^* ist und somit alle Charaktere reell sind! Man kann zeigen, daß ein Kronecker-Produkt aus ganzen und halben Darstellungen auch nur ganze oder halbe Darstellungen enthält und somit keine komplexen Darstellungen vom Typ 3 in der Clebsch-Gordan-Entwicklung auftreten können.

Einfach reduzible Gruppen besitzen nur reelle Charaktere!

Diese Gruppen sind recht häufig. Eine recht große Anzahl von Gruppen sind einfach reduzibel, wie die Rotationsgruppe ($SO(3)$), fast alle Kristall- und Molekül-Symmetriegruppen, alle symmetrischen Gruppen S_n und viele mehr.

2.4.5 Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Von großer physikalischer Relevanz ist die Konstruktion von Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen, die im Kronecker-Produkt enthalten sind. Es seien n_μ Basisfunktionen $\psi_j^{(\mu)}$ mit $j = 1, \dots, n_\mu$ zur irreduziblen Darstellung $D^{(\mu)}$ der Gruppe \mathcal{G} gegeben und n_ν weitere Basisfunktionen $\phi_l^{(\nu)}$ mit $l = 1, \dots, n_\nu$ zur irreduziblen Darstellung $D^{(\nu)}(\mathcal{G})$. Nun sollen n_λ Funktionen $\Psi_s^{(\lambda)}$ mit $s = 1, \dots, n_\lambda$ gefunden werden, die Linearkombinationen der Produkte $\psi_j^{(\mu)} \phi_l^{(\nu)}$ sind und eine Basis für die irreduzible Darstellung $D^{(\lambda)}(\mathcal{G})$ bilden. Die Funktionen $\Psi_s^{(\lambda)}$ bilden die Menge der Partner zu $D^{(\lambda)}(\mathcal{G})$. Aus der Clebsch-Gordan-Entwicklung weiß man, daß ein solcher Satz nur dann existiert, wenn $D^{(\lambda)}$ in $D^{(\mu)} \times D^{(\nu)}$ enthalten ist, also $(\mu\nu\lambda) > 0$ ist. Folgt aus der Entwicklung jedoch $(\mu\nu\lambda) > 1$, so ist $D^{(\lambda)}$ mehrfach im Kronecker-Produkt enthalten und man kann mehrere unabhängige Sätze von Partnern $\Psi_s^{(\lambda)}$ bilden; genauer gesagt wird es $(\mu\nu\lambda)$ Sätze geben, die alle korrekte Linearkombinationen der Produktfunktionen sind. Um diese Sätze zu unterscheiden, führt man einen zusätzlichen Index τ_λ ein und verwendet die Notation $\Psi_s^{(\lambda\tau_\lambda)}$ mit $s = 1, \dots, n_\lambda$ und $\tau_\lambda = 1, \dots, (\mu\nu\lambda)$. Diese Funktionen $\Psi_s^{(\lambda\tau_\lambda)}$ werden Linearkombinationen der Produkte $\psi_j^{(\mu)} \phi_l^{(\nu)}$ sein:

$$\Psi_s^{(\lambda\tau_\lambda)} = \sum_{jl} \psi_j^{(\mu)} \phi_l^{(\nu)}(\mu j, \nu l | \lambda \tau_\lambda s) = \sum_{jl} \psi_j^{(\mu)} \phi_l^{(\nu)} \left(\begin{array}{cc|c} \mu & \nu & \lambda \tau_\lambda \\ j & l & s \end{array} \right). \quad (2.4.33)$$

Die $(\mu j, \nu l | \lambda \tau_\lambda s)$'s sind dabei die *Clebsch-Gordan-Koeffizienten*. Man bezeichnet die CG-Koeffizienten auch manchmal als Wigner-Koeffizienten oder auch Vektor-Additions-Koeffizienten.

Die gesamte Anzahl von Funktionen $\Psi_s^{(\lambda \tau_\lambda)}$ muß natürlich mit der Zahl der verschiedenen Produkt-Funktionen $\psi_j^{(\mu)} \phi_l^{(\nu)}$ übereinstimmen:

$$\sum_{\lambda} (\mu \nu \lambda) n_{\lambda} = n_{\mu} n_{\nu} , \quad (2.4.34)$$

womit klar ist, daß die Matrix der CG-Koeffizienten $(\mu j, \nu l | \lambda \tau_\lambda s)$ von der Dimension $n_{\mu} n_{\nu} \times n_{\mu} n_{\nu}$ ist. Die CG-Koeffizienten geben über (2.4.33) die Verbindung zwischen zwei verschiedenen Basen $\Psi_s^{(\lambda \tau_\lambda)}$ und $\psi_j^{(\mu)} \phi_l^{(\nu)}$ des Darstellungsraumes des Kronecker-Produktes an. Da man es hier durchweg mit unitären Darstellungen zu tun hat, transformiert man also von einem orthonormalen System $\psi_j^{(\mu)} \phi_l^{(\nu)}$ zu einem Anderen $\Psi_s^{(\lambda \tau_\lambda)}$ über die unitäre Matrix der CG-Koeffizienten $(\mu j, \nu l | \lambda \tau_\lambda s)$, so daß die **Unitaritätsrelationen**:

$$(\lambda \tau_\lambda s | \mu j, \nu l) = (\mu j, \nu l | \lambda \tau_\lambda s)^* , \quad (2.4.35)$$

$$\sum_{jl} (\mu j, \nu l | \lambda' \tau_{\lambda'} s')^* (\mu j, \nu l | \lambda \tau_\lambda s) = \delta_{\lambda \lambda'} \delta_{\tau_\lambda \tau_{\lambda'}} \delta_{ss'} , \quad (2.4.36)$$

$$\sum_{\lambda \tau_\lambda s} (\mu j', \nu l' | \lambda \tau_\lambda s) (\mu j, \nu l | \lambda \tau_\lambda s)^* = \delta_{jj'} \delta_{ll'} \quad (2.4.37)$$

gelten.

Zur Bestimmung der CG-Koeffizienten läßt man einen Operator der Gruppe \mathcal{G} auf die Produkt-Basisfunktionen wirken:

$$O_R \Psi_s^{(\lambda \tau_\lambda)} = \sum_{s'=1}^{n_\lambda} \Psi_{s'}^{(\lambda \tau_\lambda)} D_{s's}^{(\lambda \tau_\lambda)}(R) , \quad (2.4.38)$$

setzt die Entwicklung der $\Psi_s^{(\lambda \tau_\lambda)}$'s in die CG-Koeffizienten (2.4.33) ein und erhält so:

$$\sum_{jl} D_{ij}^{(\mu)}(R) D_{kl}^{(\nu)}(R) (\mu j, \nu l | \lambda \tau_\lambda s) = \sum_{s'} (\mu i, \nu k | \lambda \tau_\lambda s') D_{s's}^{(\lambda \tau_\lambda)}(R) . \quad (2.4.39)$$

Diese Gleichung ist sehr wichtig und wird zur Bestimmung der CG-Koeffizienten in verschiedene Formen gebracht. Die Darstellungsmatrizen in (2.4.39) werden üblicherweise als gleich gewählt, wenn sie zur selben irreduziblen Darstellung gehören $D^{(\lambda \tau_\lambda)} = D^{(\lambda)}$. Man muß beachten, daß die CG-Koeffizienten, anders als die CG-Entwicklung, von der Form der Darstellungsmatrizen abhängen. In der hier vorliegenden Arbeit benutzt man (2.4.39) in der bequemen Form:

$$\sum_{ik,jl} (\mu i, \nu k | \lambda' \tau_{\lambda'} t)^* D_{ij}^{(\mu)}(R) D_{kl}^{(\nu)}(R) (\mu j, \nu l | \lambda \tau_\lambda s) = \sum_{s'} D_{s's}^{(\lambda \tau_\lambda)}(R) \delta_{\lambda \lambda'} \delta_{\tau_\lambda \tau_{\lambda'}} \delta_{ts'} . \quad (2.4.40)$$

Diese Gleichung lautet in Matrix-Form:

$$\mathbf{C}^\dagger(\mu, \nu)(D^{(\mu)}(R) \times D^{(\nu)}(R))\mathbf{C}(\mu, \nu) = \begin{pmatrix} \boxed{D^{(\alpha)}(R)} & & & & 0 \\ & \boxed{D^{(\beta)}(R)} & & & \\ & & \ddots & & \\ 0 & & & & \boxed{D^{(\gamma)}(R)} \end{pmatrix}. \quad (2.4.41)$$

Diese Gleichung sagt aus, daß die Matrizen $D^{(\mu)}(R) \times D^{(\nu)}(R)$ des Kronecker-Produktes durch die Matrix der Clebsch-Gordan-Koeffizienten in die reduzierte Block-Form gebracht werden. Es sind nur solche CG-Koeffizienten von Null verschieden, die zu einer in der CG-Entwicklung vorkommenden Darstellung gehören. Natürlich ist auch die inverse Transformation möglich, bei der die Block-Form in die Produkt-Matrizen transformiert wird. Kommt eine reduzible Darstellung mehr als einmal im Kronecker-Produkt vor, so kann man (normierte) Linearkombinationen der Basisfunktionen zur gleichen Spalte dieser irreduziblen Darstellung bilden, ohne daß sich das Ergebnis ändert:

$$\sum_{\tau_\lambda} a_{\lambda\tau_\lambda} \Psi_s^{(\lambda\tau_\lambda)}. \quad (2.4.42)$$

Die CG-Koeffizienten wären somit nicht eindeutig aus der Symmetrie zu bestimmen! Dieser Fall liegt hier nicht vor, da **nur einfach reduzible** Gruppen betrachtet werden und somit jede irreduzible Darstellung höchstens einmal in einem Kronecker-Produkt auftaucht. Ich werde hier keine Beispiele für eine solche Bestimmung angeben, da später ein ganzer Satz von CG-Koeffizienten bestimmt werden muß.

Zuletzt werde ich noch angeben, wie sich die CG's beim Übergang zu einer äquivalenten Darstellung verhalten. Dieser Zusammenhang ist recht wertvoll, da er eine Übertragung bekannter CG's auf eine andere Darstellung ermöglicht, wie zum Beispiel CG's der komplexen Darstellung zur reellen. Der folgende Zusammenhang wurde von mir hergeleitet und konnte nicht in der Literatur gefunden werden. Die Voraussetzung sei, daß jede irred. Darstellung nur einmal im direkten Produkt enthalten sein soll. Die CG-Entwicklung laute somit:

$$D^{(\mu)} \times D^{(\nu)} = \sum_{\lambda=1}^z D^{(\lambda)}. \quad (2.4.43)$$

Die Basen der Faktor-Darstellungen seien als Zeilenvektoren gegeben:

$$\begin{aligned} D^{(\mu)} &: \{\psi_j^{(\mu)}, j = 1, \dots, n_\mu\} & \text{oder} & & \psi^{(\mu)} &:= (\psi_1^{(\mu)}, \dots, \psi_{n_\mu}^{(\mu)}) \\ D^{(\nu)} &: \{\phi_l^{(\nu)}, l = 1, \dots, n_\nu\} & \text{oder} & & \phi^{(\nu)} &:= (\phi_1^{(\nu)}, \dots, \phi_{n_\nu}^{(\nu)}) \end{aligned}. \quad (2.4.44)$$

Auch die Basen der Produkt-Darstellungen sind Zeilenvektoren:

$$D^{(\lambda)} : \{\Psi_s^{(\lambda)}, s = 1, \dots, n_\lambda\} \quad \text{oder} \quad \Psi^{(\lambda)} := (\Psi_1^{(\lambda)}, \dots, \Psi_{n_\lambda}^{(\lambda)}) \quad , \quad (2.4.45)$$

wobei der Index λ alle Darstellungen im direkten Produkt (2.4.43) durchläuft $\lambda = 1, \dots, z$. Die Menge der Produktfunktionen aus den beiden Faktor-Basen sei durch $\psi^{(\mu)} \otimes \phi^{(\nu)}$ mit $(\psi^{(\mu)} \otimes \phi^{(\nu)})_{jl} = \psi_j^{(\mu)} \phi_l^{(\nu)}$ unter Benutzung von Produkt-Indizes symbolisiert.

Die Matrix der gesamten Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\mathbf{C}(\mu, \nu)$ für das direkte Produkt $D^{(\mu)} \times D^{(\nu)}$ sei bekannt und die komplette Transformation von $\psi^{(\mu)} \otimes \phi^{(\nu)}$ zur Standard-Produkt-Basis lautet in Matrix-Form:

$$(\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)}, \dots, \Psi^{(z)}) = (\psi^{(\mu)} \otimes \phi^{(\nu)}) \mathbf{C}(\mu, \nu), \quad (2.4.46)$$

wobei hier zu beachten ist, daß die Basisfunktionen in Zeilenvektoren stehen, was für Basisfunktionen üblich ist.

Nun wird ein Basiswechsel mit einer anderen unitären Matrix für jede Darstellung vollzogen, wobei aus allen Darstellungen äquivalente Darstellungen werden. Der Basis-Wechsel lautet:

$$\begin{aligned} D^{(\mu)} &= U_\mu^\dagger D^{(\mu)} U_\mu : \psi^{(\mu)} = \psi^{(\mu)} U_\mu & \text{oder} & \quad \psi^{(\mu)} = \psi'^{(\mu)} U_\mu^\dagger \\ D^{(\nu)} &= U_\nu^\dagger D^{(\nu)} U_\nu : \phi^{(\nu)} = \phi^{(\nu)} U_\nu & \text{oder} & \quad \phi^{(\nu)} = \phi'^{(\nu)} U_\nu^\dagger \end{aligned} \quad (2.4.47)$$

individuell für jedes λ aus $1, \dots, z$ sei:

$$D^{(\lambda)} = U_\lambda^\dagger D^{(\lambda)} U_\lambda : \Psi^{(\lambda)} = \Psi^{(\lambda)} U_\lambda \quad \text{oder} \quad \Psi^{(\lambda)} = \Psi'^{(\lambda)} U_\lambda^\dagger$$

Nun ersetzt man die alte Basis durch die neue, und nach einer Umformung folgt die nützliche Gleichung für die transformierte Clebsch-Gordan-Matrix $\mathbf{C}'(\mu, \nu)$:

$$\mathbf{C}'(\mu, \nu) = (U_\mu^\dagger \times U_\nu^\dagger) \mathbf{C}(\mu, \nu) \begin{pmatrix} \boxed{U_{\lambda=1}} & & & 0 \\ & \boxed{U_{\lambda=2}} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \boxed{U_{\lambda=z}} \end{pmatrix}. \quad (2.4.48)$$

Dieser Zusammenhang zwischen Clebsch-Gordan-Koeffizienten von äquivalenten Darstellungen ist sehr wichtig, um selbst konstruierte CG's z.B. für reelle Orbitale mit bekannten CG's aus der Literatur zu vergleichen oder jene auf andere Basen zu übertragen.

2.5 Kontinuierliche Gruppen

Bisher wurden nur endliche diskrete Gruppen betrachtet, die aus einer endlichen diskreten Menge von Elementen bestehen. Es gibt jedoch auch Gruppen aus unendlich vielen Elementen, wie zum Beispiel die Gruppe der diskreten Translationen eines Kristalls. Eine noch häufigere Variante in physikalischen Problemen sind Symmetriegruppen, die aus einer *kontinuierlichen Menge* von Transformationen bestehen. Zum Beispiel ist der Hamilton-Operator eines Elektrons im Zentralfeld symmetrisch unter jeder beliebigen Rotation. Jedes Element wird dann durch eine Zahl von Parametern bestimmt, die sich kontinuierlich verändern können. Ein explizites Beispiel ist die Gruppe der Transformationen:

$$x' = ax + b, \quad (2.5.1)$$

bei der die Parameter a und b jeden beliebigen reellen Wert $-\infty, \dots, \infty$ annehmen können. Die kontinuierliche Menge dieser Transformationen bildet eine zwei-parametrische kontinuierliche Gruppe, bei der jede Veränderung der Parameter, selbst wenn sie infinitesimal klein ist, auf ein neues Element der Gruppe führt.

Allgemein werden die Gruppenelemente einer r -parametrischen *kontinuierlichen Gruppe* durch r kontinuierlich veränderliche Parameter a_1, \dots, a_r bestimmt, so daß die Gruppenelemente als $R(a_1, \dots, a_r) = R(a)$ geschrieben werden. Die Menge der möglichen Parameterwerte bilden die sogenannte *Gruppenmanigfaltigkeit*. Variieren die Parameter innerhalb einer geschlossenen und zusammenhängenden Gruppenmanigfaltigkeit, dann nennt man die Gruppe *kompakt*. Nun müssen die Gruppenelemente $R(a)$ die selben Gruppenaxiome erfüllen, wie im Fall der endlichen Gruppen. Es muß einen Satz von Parameter-Werten a^0 geben, so daß:

$$R(a^0)R(a) = R(a)R(a^0) = R(a) \quad (2.5.2)$$

gilt, wobei $R(a^0) = E$ das Identitätselement der Gruppe ist, und man benutzt die **Konvention**:

$$a^0 = 0, \quad (2.5.3)$$

auch wenn der obige Parameter-Vektor nicht wirklich Null ist! Für jeden Wert a der Parameter gibt es einen Wert \bar{a} , so daß:

$$R(\bar{a})R(a) = R(a)R(\bar{a}) = R(a^0) = R(0) = E \quad (2.5.4)$$

gilt und $R(\bar{a})$ das Inverse zu $R(a)$ ist:

$$R(\bar{a}) = [R(a)]^{-1}. \quad (2.5.5)$$

Das Produkt zweier Elemente muß ebenfalls zur Gruppe gehören. Bildet man das Produkt aus den Elementen zu den Parameterwerten a und b , so findet man einen Satz von Parameter-Werten c mit:

$$R(c) = R(a)R(b). \quad (2.5.6)$$

Dabei seien die Parameter c reelle Funktionen der reellen Parameter a und b :

$$c_k = \phi_k(a_1, \dots, a_r; b_1, \dots, b_r), \quad k = 1, \dots, r \quad (2.5.7)$$

oder in Vektor-Schreibweise:

$$c = \phi(a; b) . \quad (2.5.8)$$

Dies waren soweit die Bedingungen für eine Gruppe. Fordert man zusätzlich noch, daß die Funktionen (2.5.7) für die Parameter des Produktes alle analytisch sind, also Ableitungen aller Ordnungen in allen Argumenten besitzen und \bar{a} analytisch in a ist, dann erhält man eine *r-parametrische Lie-Gruppe*. Dabei ist noch zu beachten, daß die r Parameter der Gruppe *essenziell* sein müssen und keine kleinere Menge von Parametern ausreicht, um alle Elemente eindeutig festzulegen. Ein Beispiel dafür wäre die Gruppe der Transformationen:

$$x' = x + a + b \quad (2.5.9)$$

in der die Parameter a und b nicht essenziell sind, da $c = a + b$ ausreicht, um alle Transformationen festzulegen und dies folglich nur eine einparametrische Gruppe ist!

Häufig ist es erforderlich, zusätzlich zu den kontinuierlichen Parametern einer Gruppe noch einen diskreten Index (oder Parameter) mit einzubeziehen, um alle Elemente zu charakterisieren. Eine solche Gruppe wird *gemischt-kontinuierliche* Gruppe genannt. Ein Beispiel für eine solche Gruppe ist die Gruppe der Transformationen $\mathcal{G} : x' = \pm x + a$, wobei a kontinuierlich zwischen $-\infty$ und ∞ variiert. Die Gruppenmanigfaltigkeit besteht aus zwei getrennten Stücken. Die Transformationen $x' = x + a$ bilden eine Untergruppe Γ , deren Transformationen sämtlich durch kontinuierliche Variation des Parameters a vom Identitätswert $a^0 = 0$ bis zum Endwert a erreicht werden können. Die Transformationen $x' = -x + a$ können nicht kontinuierlich von der Identität aus erreicht werden. Sie sind die Nebenklasse, die aus der Multiplikation der Untergruppe Γ mit der Inversion $I : x' = -x$ hervorgeht. Also besteht die ganze Gruppe aus:

$$\mathcal{G} = \Gamma + \Gamma I ,$$

wobei Γ eine invariante Untergruppe von \mathcal{G} ist mit einer Quotientengruppe der Ordnung 2!

Diese gemischt-kontinuierlichen Gruppen sind sehr häufig anzutreffen! Die in dieser Arbeit nahezu ausschließlich benutzte Gruppe $D_{\infty h}$ ist ein solcher Typ. Die wohl bekannteste Gruppe dieser Sorte ist die Rotations-Reflektionsgruppe in drei Dimensionen $O(3)$, deren irreduzible Darstellungen durch die Drehimpuls-Eigenfunktionen aufgespannt werden. Auch diese Gruppe besteht aus der invarianten Untergruppe der Rotationen $O^+(3)$ und der Nebenklasse aus $O^+(3)$ mit der Inversion! Der zusätzliche diskrete Parameter, der zur Klassifizierung der gesamten Zahl von Elementen nötig ist, gibt die irred. Darstellung der Inversion an und heißt Parität!

2.5.1 Lie-Gruppen

Im folgenden werden Gruppen aus linearen Transformationen in einem n -dimensionalen Vektorraum betrachtet, die durch eine endliche Anzahl von kontinuierlich veränderlichen Parametern bestimmt werden. Die Kontinuität wird über eine allgemeine Definition der Nähe zwischen den Gruppenelementen definiert, was auch bedeutet, daß eine kleine Änderung der Parameter im Produkt zweier Elemente auch nur eine kleine Veränderung des Produktelementes nach sich zieht.

In diesem Fall sind nur Gruppen von Transformationen interessant und alle Ergebnisse werden in diese Richtung orientiert. Eine r -parametrische Lie-Gruppe bestehe aus den Transformationen:

$$x'_i = f_i(x_1, \dots, x_n; a_1, \dots, a_r), \quad i = 1, \dots, n \quad (2.5.10)$$

oder in Vektor-Schreibweise:

$$x' = f(x; a), \quad (2.5.11)$$

wobei die f_i 's analytische Funktionen in den Parametern a sind und die r reellen Parameter a_j essenziell sein sollen. Sind die f_i 's lineare Funktionen der Koordinaten x_i , so nennt man die Gruppe eine *lineare Lie-Gruppe*. Die Transformationen müssen die Gruppenaxiome erfüllen. Es muß zu jedem Element ein Inverses geben, was bedeutet, daß zu jedem Parametersatz a ein Satz \bar{a} gefunden werden kann, so daß beide nacheinander ausgeführte Transformationen die Identitäts-Transformation sind:

$$x'' = f(x'; \bar{a}) = f(f(x; a); \bar{a}) = x. \quad (2.5.12)$$

Dieser Parametersatz \bar{a} kann nur gefunden werden, wenn (2.5.10) nach den x_i 's aufgelöst werden kann, was nur möglich ist, wenn die Jakobi-Determinante dieser Transformationen von Null verschieden ist (Bedingung für lokale Auflösbarkeit):

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{vmatrix} \neq 0. \quad (2.5.13)$$

Werden zwei Transformationen hintereinander ausgeführt:

$$\begin{aligned} x'_i &= f_i(x_1, \dots, x_n; a_1, \dots, a_r), \\ x''_i &= f_i(x'_1, \dots, x'_n; b_1, \dots, b_r), \end{aligned} \quad (2.5.14)$$

dann muß die resultierende Transformation auch Element der Menge sein, was bedeutet, daß es einen Satz von Parameter-Werten c_1, \dots, c_r geben muß, so daß:

$$x''_i = f_i(x_1, \dots, x_n; c_1, \dots, c_r) \quad (2.5.15)$$

ist. Die Parameter c müssen Funktionen der Parameter a und b sein:

$$c_k = \phi_k(a_1, \dots, a_r; b_1, \dots, b_r). \quad (2.5.16)$$

Die Funktionen ϕ_k und auch die \bar{a} 's seien analytische Funktionen der Parameter a . Diesen Satz von Funktionen schreibt man zusammen symbolisch als:

$$c = \phi(a; b) \quad (2.5.17)$$

und damit erhält man die obige wiederholte Transformation als:

$$x'' = f(x'; b) = f(f(x; a); b) = f(x; c) = f(x; \phi(a; b)) . \quad (2.5.18)$$

Weiterhin muß es einen Satz von Parametern a^0 geben, der zur Identitätstransformation gehört:

$$x' = f(x; a^0) = x . \quad (2.5.19)$$

Aus **Konvention** wird $a^0 = 0$ gesetzt, falls dies im speziellen Fall nicht richtig ist, so müssen die entsprechenden Parameter für a^0 eingesetzt werden.

Die Menge aller möglichen Werte der r Parameter der Lie-Gruppe bilden die sogenannte *Gruppenmanigfaltigkeit*. Ist die Gruppenmanigfaltigkeit zusammenhängend und geschlossen, dann ist die Lie-Gruppe *kompakt* und man kann zeigen, daß jede Darstellung dieser Gruppe zu einer unitären Darstellung äquivalent ist. Weiterhin kann jede Darstellung einer kompakten Lie-Gruppe in eine direkte Summe irreduzibler Darstellungen zerlegt werden, deren Dimension **endlich** ist! Obwohl solche Gruppen aus nicht abzählbar unendlich vielen Elementen bestehen, werden ihre irreduziblen Darstellungen durch eine endliche Anzahl von Basisfunktionen aufgebaut!

Um die obigen abstrakten Definitionen näher erläutern zu können, gebe ich noch zwei Beispiele an.

$$x' = a_1 x + a_2 \text{ mit } a_1 \neq 0:$$

$$\text{Identitätselement: } a_1 = 1, a_2 = 0$$

$$\text{Inverses Element: } \bar{a}_1 = \frac{1}{a_1}, \bar{a}_2 = -\frac{a_2}{a_1}$$

$$\text{Produkt Element: } c_1 = b_1 a_1, c_2 = b_2 + b_1 a_2$$

Dies ist eine zweiparametrische nichtabelsche Gruppe.

$$\text{SO}(2): x' = Ax \text{ mit orthogonaler Matrix } A \text{ und } \det(A) = 1:$$

Diese Gruppe nennt man die speziell-orthogonale Gruppe in zwei Dimensionen. Die Beschränkung auf orthogonale Matrizen bedeutet, daß die vier Matrixelemente in A reell sein müssen und $AA^T = A^T A = E = 1_2$ mit $\det(A) = 1$ gelten muß. Man kann zeigen, daß deshalb nur eine Art von Matrizen in Frage kommt, die durch einen Parameter ϕ bestimmt werden:

$$A(\phi) = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & \sin(\phi) \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) \end{pmatrix} \quad -\pi \leq \phi \leq \pi .$$

Also ist SO(2) eine einparametrische Gruppe mit:

$$\text{Identitätselement: } \alpha^0 = 0, \text{ also } E = A(\alpha = 0) = 1_2$$

$$\text{Inverses Element: } \bar{\alpha} = -\alpha, \text{ also } A^{-1}(\alpha) = A(-\alpha)$$

$$\text{Produkt-Element: } \phi(\alpha, \beta) = \alpha + \beta, \text{ also } A(\alpha)A(\beta) = A(\alpha + \beta)$$

Da $\phi(\alpha, \beta) = \phi(\beta, \alpha)$ gilt, ist SO(2) eine abelsche Gruppe.

2.5.2 Die invariante Integration

Das Problem, welches sich nun stellt, ist die Übertragung der Theoreme und Konzepte für endliche Gruppen auf unendliche kontinuierliche Gruppen. In der Herleitung der wichtigen Theoreme für endliche Gruppen benutzte man an zwei Stellen die Tatsache, daß die Gruppe diskret und endlich ist. Zunächst bedeutete die Summe über alle Gruppenelemente eine endliche und diskrete Summe:

$$\sum_{R \in \mathcal{G}} 1 . \quad (2.5.20)$$

Dieses sogenannte *Gruppenvolumen* war eine endliche Größe, nämlich die Gruppenordnung g . Im Falle der unendlichen oder kontinuierlichen Gruppen muß diese endliche Summe durch eine unendliche Summe oder ein Integral ersetzt werden. Andererseits wurde bei der Herleitung des Orthogonalitätstheorems die Eigenschaft von Gruppen benutzt, daß die Summe über alle Gruppenelemente invariant bezüglich Multiplikation mit einem beliebigen Gruppenelement ist. Dies hat zur Folge, daß für eine beliebige Funktion $f(R)$, die für alle Gruppenelemente definiert ist:

$$\sum_{R \in \mathcal{G}} f(R) = \sum_{R \in \mathcal{G}} f(SR) = \sum_{R \in \mathcal{G}} f(RS) \quad \text{mit } S \in \mathcal{G} \quad (2.5.21)$$

gilt. Wie man von der Multiplikationstabelle weiß, ist die Multiplikation aller Gruppenelemente mit einem festen Element nur eine Umordnung der Elemente. Im Falle kontinuierlicher Gruppen sind die Elemente durch die Parameter bestimmt. Die obige Funktion ist für kontinuierliche Gruppen eine Funktion auf der Gruppenmanigfaltigkeit $f(R_a) = f(a)$ und die Summe wird durch ein Integral, das sogenannte *Haar-Integral* ersetzt. Das Haar-Integral gibt es in der rechts-invarianten Form:

$$\int_{\mathcal{G}} d\tau_r(R) f(R) = \int_{\mathcal{G}} d\tau_r(R) f(RS) \quad (2.5.22)$$

und in der links-invarianten Form:

$$\int_{\mathcal{G}} d\tau_l(R) f(R) = \int_{\mathcal{G}} d\tau_l(R) f(SR) . \quad (2.5.23)$$

Ist die Gruppenmanigfaltigkeit zusammenhängend und geschlossen, dann ist die Gruppe *kompakt* und es gilt:

$$\int_{\mathcal{G}} d\tau_l(R) = \int_{\mathcal{G}} d\tau_r(R) \equiv \int_{\mathcal{G}} d\tau(R) < \infty . \quad (2.5.24)$$

Im Falle kompakter Lie-Gruppen gibt es ein bis auf einen konstanten Faktor eindeutiges Haar-Integral und das Gruppenvolumen ist endlich!

Nun soll das invariante Maß noch explizit angegeben werden. Dazu stellt man die Forderung, daß die Zahl der Elemente \mathcal{M} in der Nähe des Elementes R_a genauso groß sein soll, wie die Zahl der Elemente $S_c\mathcal{M}$ in der Nähe von S_cR_a :

$$d\tau(\mathcal{M}) = \rho(a)da = \rho(c)dc = d\tau(S_c\mathcal{M}) . \quad (2.5.25)$$

Die Dichte-Funktion ρ stellt sicher, daß beide Maße gleich groß sind, wobei jedes Element das selbe Gewicht erhält. Dann wird die Dichte-Funktion bestimmt, wobei sie in der Nähe der Identität den festen Wert $\rho(0)$ haben soll. Die Menge $\mathcal{M}(E)$ der Elemente in der Nähe der Identität wird nun durch linksseitige (oder rechtsseitige) Multiplikation mit R_b in die Region im Parameterraum um b gebracht. Der Zusammenhang beider Volumenelemente folgt aus:

$$db_k = \sum_{l=1}^r \left[\frac{\partial b_k}{\partial a_l} \right]_{a=0} da_l = \sum_{l=1}^r \left[\frac{\partial \phi_k(a; b)}{\partial a_l} \right]_{a=0} da_l \quad (2.5.26)$$

mit $b_k = \phi_k(0; b)$ zu:

$$db = \begin{vmatrix} \left. \frac{\partial \phi_1(a; b)}{\partial a_1} \right|_{a=0} & \cdots & \left. \frac{\partial \phi_1(a; b)}{\partial a_r} \right|_{a=0} \\ \vdots & & \vdots \\ \left. \frac{\partial \phi_r(a; b)}{\partial a_1} \right|_{a=0} & \cdots & \left. \frac{\partial \phi_r(a; b)}{\partial a_r} \right|_{a=0} \end{vmatrix} da =: J(b)da . \quad (2.5.27)$$

Nun setzt man :

$$\rho(b) = \frac{\rho(0)}{J(b)} \quad (2.5.28)$$

und erhält somit:

$$\rho(b)db = \rho(0)da . \quad (2.5.29)$$

Also ist das (links-invariante) Maß des Haar-Integrals durch:

$$d\tau(R) = d\tau(R_a) = d\tau(a) = d\tau(\mathcal{M}(\mathcal{R})) = \rho(a)da \quad (2.5.30)$$

mit der Dichte-Funktion (2.5.28) gegeben. Dabei ist $\rho(0)$ als positiver endlicher Wert beliebig festsetzbar und wird meistens als $\rho(0) = 1$ gewählt.

Mit dem invarianten Maß (2.5.30), welches *nur für kompakte Lie-Gruppen* mit dem rechts-invarianten Maß übereinstimmt, können nun die Theoreme und Definitionen der endlichen Gruppen auf die kontinuierlichen Gruppen angewandt werden. Das Orthogonalitätstheorem (2.2.37) lautet nun:

$$\int_{R_a} d\tau(R_a) D_{il}^{(\mu)}(R_a) D_{jm}^{(\nu)*}(R_a) = \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \delta_{lm} \frac{1}{n_\mu} \int_{R_a} d\tau(R_a) . \quad (2.5.31)$$

Das Orthogonalitätstheorem für Charaktere (2.2.39) ist nun:

$$\int_{R_a} d\tau(R_a) \chi^{(\mu)}(R_a) \chi^{(\nu)*}(R_a) = \delta_{\mu\nu} \int_{R_a} d\tau(R_a) \quad (2.5.32)$$

und die wichtige Werkzeug-Formel (2.2.53) wird:

$$a_\mu = \left(\int_{R_a} d\tau(R_a) \right)^{-1} \int_{R_a} d\tau(R_a) \chi^{(\mu)*}(R_a) \chi^{red.}(R_a) . \quad (2.5.33)$$

Auf die selbe Weise können fast alle Theoreme umgeschrieben werden.

Als Beispiel werde ich noch das invariante Maß für die kompakte Lie-Gruppe $SO(2)$ des letzten Abschnitts berechnen:

$SO(2)$ mit $\phi(\alpha; \beta) = \alpha + \beta$:

$$J(\beta) = \left. \frac{\partial \phi(\alpha; \beta)}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=0} = 1$$

Nun setzt man $\rho(\beta) = 1$ und damit folgt:

$$d\tau(R_\varphi) = d\varphi .$$

Der Parameter läuft zwischen $-\pi$ und π , womit das Gruppenvolumen zu:

$$\int_{R(\varphi) \in \mathcal{G}} d\tau(R(\varphi)) = \int_{\mathcal{G}} d\tau(\varphi) = \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi = 2\pi$$

folgt.

2.5.3 Infinitesimale Operatoren

Die nun folgenden infinitesimalen Operatoren sind eine Eigenheit der kontinuierlichen Gruppen. Die Theorie der Lie-Gruppen besagt, daß jede endliche Transformation einer kontinuierlichen Gruppe aus infinitesimal kleinen Transformationen aufgebaut werden kann. Auch die Matrizen der irreduziblen Darstellungen können durch die Matrizen dieser infinitesimalen Transformationen in der selben Darstellung ausgedrückt werden. Eine kontinuierliche Gruppe wird vollständig durch ihre infinitesimalen Transformationen bestimmt.

Zur Konstruktion dieser Operatoren fragt man nach der Änderung, die durch eine infinitesimal kleine Variation der Parameter entsteht. Die Transformationen der Lie-Gruppe lauten symbolisch:

$$x'_i = f_i(x; a) . \quad (2.5.34)$$

Über die Identitätstransformation kann man die Koordinaten als:

$$x'_i = f_i(x'; 0) \quad (2.5.35)$$

schreiben. Eine infinitesimal kleine Abweichung der Parameter vom Identitätsparameter $a^0 = 0$ um δa bewirkt eine inf. Abweichung der Koordinaten um dx' :

$$x'_i + dx'_i = f_i(x'; \delta a) . \quad (2.5.36)$$

Nun entwickelt man die rechte Seite in eine Taylor-Reihe um die Identitätsparameter $a^0 = 0$ und vernachlässigt alle Terme, die quadratisch in den δa 's sind:

$$x'_i + dx'_i = f_i(x'; 0) + \sum_{\rho=1}^r \left. \frac{\partial f_i(x'; a)}{\partial a_\rho} \right|_{a=0} \delta a_\rho . \quad (2.5.37)$$

Mit $x'_i = f_i(x'; 0)$ isoliert man die Änderung der Koordinaten zu:

$$x'_i + dx'_i = x'_i + \sum_{\rho=1}^r \left. \frac{\partial f_i(x'; a)}{\partial a_\rho} \right|_{a=0} \delta a_\rho =: x'_i + \sum_{\rho=1}^r u_{i\rho}(x') \delta a_\rho \quad (2.5.38)$$

und definiert:

$$u_{i\rho}(x) := \left. \frac{\partial f_i(x; a)}{\partial a_\rho} \right|_{a=0} . \quad (2.5.39)$$

Die Größen $u_{i\rho}(x)$ geben an, wie sich die Punkte im Raum unter infinitesimaler Änderung der Parameter δa verschieben, mit anderen Worten: sie bestimmen die dx_i 's. Nun fragt man nach der Änderung einer beliebigen Funktion bei einer infinitesimalen Transformation um δa , wozu das totale Differential der Funktion gebildet wird:

$$\begin{aligned} dF(x) &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_i = \sum_{i=1}^n \frac{\partial F}{\partial x_i} \sum_{\rho=1}^r u_{i\rho}(x) \delta a_\rho = \dots \\ &= \sum_{\rho=1}^r \delta a_\rho \left(\sum_{i=1}^n u_{i\rho}(x) \frac{\partial}{\partial x_i} \right) F =: \sum_{\rho=1}^r \delta a_\rho \hat{I}_\rho F . \end{aligned} \quad (2.5.40)$$

In diesem Differential identifiziert man den gesuchten Operator \hat{I}_ρ als *infinitesimalen Operator*:

$$\hat{I}_\rho := \sum_{i=1}^n u_{i\rho}(x) \frac{\partial}{\partial x_i} = \sum_{i=1}^n \left. \frac{\partial f_i(x; a)}{\partial a_\rho} \right|_{a=0} \frac{\partial}{\partial x_i} , \quad (2.5.41)$$

der die gesamte infinitesimale Änderung bezüglich des Parameters a_ρ angibt. Die infinitesimalen Operatoren \hat{J}_ρ werden in der Physik als:

$$\hat{I}_\phi = i \hat{J}_\rho \quad (2.5.42)$$

definiert, um hermitesche Operatoren \hat{J}_ρ , anstatt der antihermiteschen Operatoren \hat{I}_ρ für die inf. Verschiebungen zu erhalten.

Die Zahl der infinitesimalen Operatoren \hat{I}_ρ entspricht der Zahl der Parameter der Gruppe, und jede inf. Änderung einer Funktion $F(x)$ kann durch die Wirkung einer Linearkombination der \hat{I}_ρ 's beschrieben werden. Das selbe gilt für

die Änderung einer Funktion durch zwei Operatoren, was auf die Definition des *Kommutators* führt:

$$[\hat{I}_\rho, \hat{I}_\sigma] \equiv \hat{I}_\rho \hat{I}_\sigma - \hat{I}_\sigma \hat{I}_\rho = \sum_{\tau=1}^r c_{\rho\sigma}^\tau \hat{I}_\tau . \quad (2.5.43)$$

Die Koeffizienten $c_{\rho\sigma}^\tau$ werden *Strukturkonstanten* genannt. Die Verwendung der Infinitesimalen Operatoren und deren Linearkombinationen:

$$Q = \sum_{\rho} q_{\rho} \hat{I}_{\rho} \quad (2.5.44)$$

als Basisfunktionen führt auf die *Lie-Algebra*! Die Theorie der Symmetrien kann äquivalent über Algebren entwickelt werden, was eine mächtige, jedoch sehr abstrakte Methode ist. Auch die endlichen Gruppen können ausschließlich über ihre Algebra betrachtet werden, wobei zum Beispiel die Projektions-Operatoren (2.3.45) als Basisfunktionen für irreduzible Darstellungen dienen können.

Als Beispiel für einen infinitesimalen Operator soll wieder die Gruppe $SO(2)$ dienen:

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \phi - y \sin \phi \\ y' &= x \sin \phi + y \cos \phi \end{aligned} . \quad (2.5.45)$$

Die infinitesimale Drehung um $\delta\phi$ bewirkt:

$$\begin{aligned} x' &= x - y\delta\phi \\ y' &= x\delta\phi + y \end{aligned} , \quad (2.5.46)$$

was auf den infinitesimalen Operator:

$$\hat{I}_\phi = i \cdot \hat{J}_\rho = \frac{i}{\hbar} \hat{L}_z = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.5.47)$$

führt. Dieser Operator ist bis auf einen Faktor mit dem Drehimpulsoperator in z-Richtung identisch!

2.5.4 Lineare Darstellungen von Lie-Gruppen

Die linearen Darstellungen von Lie-Gruppen werden analog zu denen der endlichen Gruppen definiert. Die Elemente O_R erhält man aus den Transformationen $f(x; a)$ durch Anwendung auf die Basisfunktionen nach:

$$\hat{R}(a)\psi_j(x) = O_{R(a)}\psi_j(x) = \psi_j(f^{-1}(x; a)) = \psi_j(f(x; \bar{a})) = \sum_{i=1}^n \psi_i D_{ij}(R(a)) . \quad (2.5.48)$$

Zur Konstruktion der Operatoren $\hat{R}(a)$ geht man jedoch besser anders vor. Man betrachte die Operatoren einer ein-parametrischen Untergruppe der Lie-Gruppe

und führe den kanonischen Parameter t ein, der diese Elemente parametrisiert. Damit die konstruierten Operatoren auch eine Darstellung der Gruppe ergeben, muß:

$$\hat{R}(t_1 + t_2) = \hat{R}(t_1)\hat{R}(t_2), \quad \text{mit} \quad \hat{R}(0) = \hat{E}. \quad (2.5.49)$$

gelten. Der Operator zur Koordinaten-Transformation $R(t)$ sei durch $\hat{R}(t)$ symbolisiert und (2.5.49) ist seine zugehörige Operator-Gleichung. Differenziert man diese nach t_1 und setzt dann $t_1 = 0$ und $t_2 = t$, dann erhält man:

$$\hat{R}'(t) = \frac{d\hat{R}}{dt}(t) = \left. \frac{d\hat{R}(t)}{dt} \right|_{t=0} \cdot \hat{R}(t) = \hat{R}\hat{R}'(t). \quad (2.5.50)$$

Der Operator:

$$\hat{R} = \left. \frac{d\hat{R}(t)}{dt} \right|_{t=0} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\hat{R}(t) - \hat{1}}{t}, \quad (2.5.51)$$

wobei $\hat{1}$ der Einheitsoperator ist, ist mit dem infinitesimalen Operator zu der Lie-Untergruppe assoziiert, die nur aus den $\hat{R}(t)$'s besteht. Man nehme an, daß $\hat{R}(t)$ ein beschränkter Operator ist, um Schwierigkeiten zu vermeiden. Es kann eine Lösung der Operatorgleichung (2.5.50) angegeben werden:

$$\hat{R}(t) = \exp(t\hat{R}). \quad (2.5.52)$$

Also kann eine endliche Transformation, die durch den Parameter a_ρ bewirkt wird, als:

$$\exp(\pm a_\rho \hat{I}_\rho) = \exp(\pm i a_\rho \hat{J}_\rho). \quad (2.5.53)$$

geschrieben werden, wobei das Vorzeichen “-” zur passiven Transformation gehört.

Analog zur Operator Darstellung definiert man die *Generatoren* oder *Erzeugenden* X_{ij}^ρ einer (linearen) Lie-Gruppe \mathcal{G} in der Darstellung D . Sie sind die Ableitungen der Darstellungsmatrizen $D_{ij}(R_a)$ nach den Parametern a am Ort des Einheitselementes:

$$X_{ij}^\rho := \left. \frac{\partial D_{ij}(R_a)}{\partial a_\rho} \right|_{a=0}. \quad (2.5.54)$$

Auch hier spaltet man in der Physik einen Faktor i ab, um hermitesche Generatoren T_{ij}^ρ anstatt der antihermiteschen X_{ij}^ρ 's zu bekommen (ohne Beweis):

$$T_{ij}^\rho := \frac{1}{i} X_{ij}^\rho. \quad (2.5.55)$$

Die Generatoren sind die Matrix-Darstellungen der infinitesimalen Operatoren und man erhält die Darstellungsmatrizen als endliche Transformationen in Form der Matrix-Exponentialfunktion (“+”: aktiv, “-”: passiv):

$$\mathbf{D}(R(a_\rho)) = \exp(\pm a_\rho \mathbf{X}^\rho) = \exp(\pm i a_\rho \mathbf{T}^\rho). \quad (2.5.56)$$

Kapitel 3

Die Anwendung der Gruppentheorie

Die mathematischen Voraussetzungen für die Benutzung der Gruppentheorie sind nun vorhanden und jetzt werden die wichtigsten Informationen über die in der Arbeit benutzten Gruppen angegeben oder hergeleitet. Vorher will ich jedoch die hier am häufigsten benutzten Anwendungen der Gruppentheorie vorstellen.

3.1 Gruppentheorie und Physik

3.1.1 Die Klassifikation von Wellenfunktionen, Entartung

Nach der Durchführung der Born-Oppenheimer Näherung des Hamilton-Operators eines Moleküls besitzt dieser einerseits die Symmetrie der Vertauschung der Elektronen, die ja bekanntlich ununterscheidbare Teilchen sind, und er ist andererseits invariant unter den Symmetrietransformationen, die die Anordnung der Atomkerne des Moleküls in sich selbst überführen. Zunächst soll auf diese letztere Molekülsymmetrie eingegangen werden.

Im Rahmen der Betrachtung der Invarianz allgemeiner Operatoren (2.3.1) wurde bereits dargelegt, daß mit der Eigenfunktion ψ :

$$\hat{\mathcal{H}}(x)\psi(x) = \varepsilon\psi(x) \quad (3.1.1)$$

auch die Funktion $O_R\psi$ eine Eigenfunktion zum selben Eigenwert ε ist:

$$O_R[\hat{\mathcal{H}}\psi] = \hat{\mathcal{H}}[O_R\psi] = \varepsilon O_R\psi, \quad (3.1.2)$$

wenn der Operator $\mathcal{H}(x)$ mit O_R kommutiert:

$$\{O_R, \hat{\mathcal{H}}(x)\} \equiv O_R\hat{\mathcal{H}}(x) - \hat{\mathcal{H}}(x)O_R = 0 \Leftrightarrow O_R\hat{\mathcal{H}}(x)O_R^{-1} = \hat{\mathcal{H}}(x), \quad (3.1.3)$$

was äquivalent mit der Invarianz unter dieser Operation ist:

$$\hat{\mathcal{H}}'(x) = \hat{\mathcal{H}}(R^{-1}x) = O_R\hat{\mathcal{H}}(x)O_R^{-1} = \hat{\mathcal{H}}(x). \quad (3.1.4)$$

Die Eigenfunktionen zum selben Eigenwert eines invarianten Operators bilden eine Basis für eine Darstellung der Symmetriegruppe. In den meisten Fällen ist diese Darstellung irreduzibel. Der Grad der **Entartung** gibt die Dimension der gebildeten Darstellung an. Die Symmetrie-Operationen mischen die entarteten Wellenfunktionen, die Partner der Darstellung, miteinander. Im seltenen Fall einer sogenannten **zufälligen Entartung** sind Eigenwerte von Zuständen identisch, die nicht durch Symmetrieoperationen aus den Anderen erzeugt werden können. Treten zufällige Entartungen auf, so ist die Darstellung der entarteten Zustände reduzibel! Der seltene Fall echter zufälliger Entartung tritt zum Beispiel dann auf, wenn die Energien zweier Zustände von der Stärke eines äußeren Feldes abhängen und die Feldstärke so gewählt wird, daß die Zustände gerade identische Energien haben. Die zufällige Entartung ist kein schwerwiegendes Problem, da solche Darstellungen voll reduzibel sind und die Zustände der enthaltenen irreduziblen Darstellungen leicht getrennt werden können. Es ist ein Sport in der theoretischen Physik, solche zufälligen Entartungen als echte Symmetrieentartungen zu entlarfen. So sind zum Beispiel die Entartungen der Energien des nichtrelativistischen Wasserstoffatoms bezüglich des Drehimpulses **keine** zufälligen Entartungen. Sie sind eine Konsequenz aus der höheren Symmetrie unter einer vierdimensionalen orthogonalen Transformationsgruppe $SO(4)$, was in der Impuls-Darstellung erkennbar ist. Diese Tatsache wurde zuerst in [11] analysiert, kann aber schöner in [12] nachgelesen werden.

Da ja alle irreduziblen Darstellungen und ihre Dimensionen in der Charaktertabelle einer Symmetriegruppe niedergeschrieben sind, kann vorausgesagt werden, ob Entartungen auftreten und von welcher Ordnung sie sind, auch wenn die Schrödinger Gleichung nicht gelöst werden kann. Ist die Symmetriegruppe **abelsch**, so sind alle irred. Darstellungen eindimensional und jeder Energieeigenwert gehört zu einer Basisfunktion und ist somit **trotz vorhandener Symmetrie nicht entartet!** Die Nicht-Kommutativität vorhandener Symmetrieoperationen ist die Quelle der auftretenden Entartungen und nicht die Symmetrie selbst!

Die Wellenfunktionen werden entsprechend der irreduziblen Darstellungen charakterisiert, was sich im Laufe der Zeit nicht ändert, womit der Darstellungsindex eine gute Quantenzahl ist. Zustände in der selben irred. Darstellung werden entsprechend ihrer Energie-Reihenfolge durchnummeriert. Die Energie selbst kann als Erhaltungsgröße ja auch als Index einer irreduziblen Darstellung herangezogen werden, wobei sie aus der Symmetrie bezüglich Zeit-Translation des Hamiltonians resultiert, wenn dieser nicht explizit von der Zeit abhängt. Der Index der irreduziblen Darstellung angibt bleibt im Laufe der Zeit konstant und ist somit auch eine Erhaltungsgröße. Der Umgang mit Erhaltungsgrößen soll hier nicht weiter erläutert werden, da jeder Physiker dieses Thema gut kennt.

3.1.2 Auswahlregeln oder verschwindende Integrale

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, wie die Wellenfunktionen anhand der Symmetrie klassifiziert werden können. Sind die Wellenfunktionen erstmalig als Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der jeweiligen Symmetriegruppe erkannt, so kann man zeigen, daß einige Integrale verschwinden müssen. Am einfachsten ist es, wenn sich die Integration über den gesamten Koordinatenraum erstreckt, wie es bei Matrixelementen der Fall ist.

Zuerst betrachte ich ein einfaches Skalarprodukt zweier Zustände, die Basisfunktionen irreduzibler Darstellungen der Gruppe sind. Es sei $\Psi_i^{(\mu)}$ die i -te Basisfunktion der μ -Darstellung und $\Phi_j^{(\nu)}$ die j -te Basisfunktion der ν -Darstellung. Alle verwendeten Darstellungen sind **unitär** und daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_i^{(\mu)} | \Phi_j^{(\nu)} \rangle &= \langle \Psi_i^{(\mu)} | O_R^\dagger O_R | \Phi_j^{(\nu)} \rangle = \langle O_R \Psi_i^{(\mu)} | O_R \Phi_j^{(\nu)} \rangle \\
 &= \frac{1}{g} \sum_R \langle O_R \Psi_i^{(\mu)} | O_R \Phi_j^{(\nu)} \rangle \\
 &= \frac{1}{g} \sum_{kl} \sum_R \langle \Psi_k^{(\mu)} D_{ki}^{(\mu)}(R) | \Phi_l^{(\nu)} D_{lj}^{(\nu)}(R) \rangle \\
 &= \frac{1}{g} \sum_{kl} \langle \Psi_k^{(\mu)} | \Phi_l^{(\nu)} \rangle \sum_R D_{ki}^{(\mu)*}(R) D_{lj}^{(\nu)}(R) \\
 &= \frac{1}{g} \sum_{kl} \langle \Psi_k^{(\mu)} | \Phi_l^{(\nu)} \rangle \frac{g}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{kl} \delta_{ij} = \frac{1}{n_\mu} \sum_k \langle \Psi_k^{(\mu)} | \Phi_k^{(\nu)} \rangle \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} ,
 \end{aligned} \tag{3.1.5}$$

wobei das **große Orthogonalitätstheorem** (2.2.37) benutzt wurde. Der obige Beweis geht von einer endlichen Gruppe aus, kann aber direkt auf kompakte Lie-Gruppen mit dem Orthogonalitätstheorem (2.5.31) übertragen werden. Setzt man $\mu = \nu$ und $i = j$, so erkennt man:

$$\langle \Psi_i^{(\mu)} | \Phi_i^{(\mu)} \rangle \text{ ist unabhängig von } i. \tag{3.1.6}$$

Ein Matrixelement eines Operators \hat{f} zwischen zwei Zuständen, die zur μ -ten und ν -ten irred. Darstellung der Symmetriegruppe gehören, hat zum Beispiel die Form:

$$f_{ij}^{\mu\nu} = \int \psi_i^{(\mu)*} \hat{f} \phi_j^{(\nu)} d\tau = \langle \psi_i^{(\mu)} | \hat{f} | \phi_j^{(\nu)} \rangle , \tag{3.1.7}$$

wobei $\psi_i^{(\mu)}$ die i -te Basisfunktion der μ -Darstellung und $\phi_j^{(\nu)}$ die j -te Basisfunktion der ν -Darstellung ist. Nun wurde aber mit (3.1.5) gezeigt, daß:

$$\int \Psi_i^{(\mu)*} \Phi_j^{(\nu)} d\tau = 0 \quad \text{für } \mu \neq \nu \quad \text{oder} \quad i \neq j \tag{3.1.8}$$

gilt. Wählt man in dieser Gleichung die μ -Darstellung als totalsymmetrische Darstellung oder auch Identitätsdarstellung mit $\mu = 1$, deren Basisfunktion die Kon-

stante 1 ist, so findet man allgemein:

$$\int \Phi_j^{(\nu)} d\tau = 0 \quad \text{für } \nu \neq 1. \quad (3.1.9)$$

Im Rahmen der Konstruktion von Basisfunktionen (2.3.59) kann man sagen, daß nur der totalsymmetrische Anteil ψ_1 einer Funktion ψ zum Integral beiträgt:

$$\int \psi d\tau = \int \psi_1 d\tau = \frac{1}{g} \int \sum_R O_R \psi d\tau. \quad (3.1.10)$$

Sieht man sich nun das Ergebnis (3.1.5) nocheinmal an, so erkennt man, daß das Integral über das Produkt $\Psi_i^{(\mu)} \Phi_j^{(\nu)}$ nur dann von Null verschieden ist, wenn es einen Anteil hat, der invariant unter allen Operationen der Gruppe ist, was nur im Fall $\mu = \nu$ und $i = j$ möglich ist. Daraus folgt, daß das betrachtete Matrixelement $f_{ij}^{\mu\nu}$ aus (3.1.7) nur dann ungleich Null ist, wenn $\hat{f}\phi_j^{(\nu)}$ eine Funktion enthält, die eine i -te Basisfunktion der μ -Darstellung der Gruppe ist. Am einfachsten kann man entscheiden, ob das Matrixelement verschwindet, indem man das direkte Produkt der im Integral vorkommenden Darstellungen auswertet. Dazu muß zuerst herausgefunden werden, welche irreduziblen Darstellungen im Operator \hat{f} enthalten sind. Ist \hat{f} eine Basisfunktion der irreduziblen Darstellung $D^{(\rho)}$, so wertet man für $f_{ij}^{\mu\nu}$ das direkte Produkt:

$$D^{(\mu)} \times D^{(\rho)} \times D^{(\nu)} \quad (3.1.11)$$

aus. Enthält dieses Produkt die totalsymmetrische Darstellung $D^{(1)}$ (siehe 2.2.5), deren Matrizen alle gleich eins sind, dann ist das Matrixelement $f_{ij}^{\mu\nu}$ von Null verschieden. Fehlt diese Darstellung jedoch, so verschwindet das Matrixelement identisch. Die Zugehörigkeit der Operatoren läßt sich manchmal nur schwer ermitteln, aber diese Untersuchung von Matrixelementen ist wichtig und gehört wohl zu den bekanntesten Anwendungen der Gruppentheorie.

Als Beispiel betrachte ich die Auswahlregeln für optische Dipolstrahlung in der Symmetrie C_{3v} des Ammoniakmoleküls. Diese Symmetriegruppe wurde früher bereits als Beispiel benutzt und ihre Charaktertabelle kann in der Form:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

(3.1.12)

der Literatur entnommen werden, wobei die z -Achse mit der Symmetrie-Achse des Moleküls übereinstimmen muß, damit diese Tabelle stimmt. Für elektrische Dipolstrahlung sind die folgenden Matrixelemente interessant:

$$\langle \psi_i^{(\mu)} | \vec{r} | \phi_j^{(\nu)} \rangle. \quad (3.1.13)$$

Da nach der obigen Tabelle x und y zur E -Darstellung und z zur A_1 -Darstellung gehören, müssen direkte Produkte vom Typ:

$$D^{(\mu)} \times E \times D^{(\nu)} \quad \text{und} \quad D^{(\mu)} \times A_1 \times D^{(\nu)} \quad (3.1.14)$$

betrachtet werden. Die direkten Produkte der irreduziblen Darstellungen von C_{3v} lassen sich folgendermaßen zerlegen:

$$\begin{aligned} A_1 \times A_1 &= A_1, & A_2 \times A_2 &= A_1, \\ A_1 \times A_2 &= A_2, & A_2 \times E &= E, \\ A_1 \times E &= E, & E \times E &= A_1 \oplus A_2 \oplus E, \end{aligned} \quad (3.1.15)$$

wobei die Zerlegung mit Hilfe der Charaktermethoden aus (2.2.6) durchgeführt wird. Bei der Analyse der direkten Produkte (3.1.14) findet man, daß alle Übergänge bis auf $A_1 \leftrightarrow A_2$ erlaubt sind. Die x - und y -Komponenten des Dipolmomentes verschwinden für Übergänge zwischen A_1 - und A_2 -Zuständen, da:

$$A_1 \times E \times A_2 = A_2 \times E \times A_1 = E \quad (3.1.16)$$

nicht die totalsymmetrische Darstellung A_1 enthält. Auch die z -Komponente verschwindet für diese Übergänge, da A_1 in:

$$A_1 \times A_1 \times A_2 = A_2 \times A_1 \times A_1 = A_2 \quad (3.1.17)$$

fehlt. Da Übergänge $A_1 \leftrightarrow A_2$, wegen der Orbital-Symmetrie verboten sind, sagt man sie sind **Orbital-verboten** oder einfach **bahnverboten** in Analogie zu **spinverboten**.

Die obige Methode läßt sich auf Matrixelemente beliebiger Operatoren anwenden und hilft hier zum Beispiel bei der Analyse der Störmatrix zwischen $D_{\infty h}$ -Zuständen der MX_2 -Moleküle.

3.1.3 Gekoppelte physikalische Systeme

Die Diskussion der Produktdarstellungen kann von den Auswahlregeln auch auf gekoppelte Systeme übertragen werden. Man beginnt mit zwei unabhängigen Systemen, jeweils mit den Koordinaten \mathbf{x} und $\tilde{\mathbf{x}}$. Die Hamiltonians der beiden Systeme haben die selbe Form und sind unter der gleichen Gruppe invariant. Ein Operator aus der ersten Symmetriegruppe wird als O_R aus \mathcal{G} bezeichnet und ein Operator der Symmetriegruppe des zweiten Systems mit $O_{\tilde{R}}$ aus $\tilde{\mathcal{G}}$, wobei diese Operatoren nur auf die Koordinaten des jeweiligen Systems wirken. Die Operatoren O_R und $O_{\tilde{R}}$ beschreiben dabei die selbe geometrische Transformation, zum einen auf System 1, und zum anderen auf System 2 angewandt. Die beiden Gruppen \mathcal{G} und $\tilde{\mathcal{G}}$ sind isomorph und die Wellenfunktionen werden beide entsprechend identischer irreduzibler Darstellungen klassifiziert.

Für System 1 gilt:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1(\mathbf{x})\psi_i^{(\mu)} &= E_1\psi_i^{(\mu)} \\ \text{mit } \mathcal{H}_1(\mathbf{x})O_R &= O_R\mathcal{H}_1(\mathbf{x}) \quad \text{für alle } O_R \in \mathcal{G}. \end{aligned} \quad (3.1.18)$$

Für System 2 gilt:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2(\tilde{\mathbf{x}})\tilde{\psi}_i^{(\mu)} &= E_2\tilde{\psi}_i^{(\mu)} \\ \text{mit } \mathcal{H}_2(\tilde{\mathbf{x}})O_{\tilde{R}} &= O_{\tilde{R}}\mathcal{H}_2(\tilde{\mathbf{x}}) \quad \text{für alle } O_{\tilde{R}} \in \tilde{\mathcal{G}}. \end{aligned} \quad (3.1.19)$$

Solange die beiden Systeme ungekoppelt sind, ist die Energie des gesamten Systems die Summe der Energien der separaten Systeme. Der Hamilton-Operator des ungekoppelten Gesamt-Systems, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$, ist invariant unter allen Produkt-Operationen $O_R O_{\tilde{S}}$ aus allen möglichen Symmetrie-Transformationen der beiden separaten Systeme. Dies entspricht der Symmetrie-Gruppe $\mathcal{G} \times \tilde{\mathcal{G}}$, welche das direkte Produkt der beiden einzelnen Gruppen ist. Werden die beiden Systeme nun gekoppelt, so wird zum Gesamt-Hamiltonian ein Wechselwirkungsterm hinzugefügt, der vom **Abstand** $\mathbf{x} - \tilde{\mathbf{x}}$ der beiden Systeme abhängt:

$$\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}(\mathbf{x}, \tilde{\mathbf{x}}) = \mathcal{H}_1(\mathbf{x}) + \mathcal{H}_2(\tilde{\mathbf{x}}) + \mathcal{H}_{12}(\mathbf{x} - \tilde{\mathbf{x}}). \quad (3.1.20)$$

Bei der Frage nach der Symmetriegruppe dieses gesamten Hamiltonians findet man, daß Operationen $O_R O_{\tilde{S}}$ aus $\mathcal{G} \times \tilde{\mathcal{G}}$ den Abstand der beiden Systeme nur dann unverändert lassen, wenn:

$$O_R = O_{\tilde{S}} \quad \text{bzw.} \quad S = R \quad (3.1.21)$$

gilt! Die beiden Systeme müssen der selben Symmetrie-Transformation unterworfen werden, damit das System in sich selbst überführt wird. Dadurch besteht die Symmetrie-Gruppe des Gesamt-Hamiltonians aus den Produkten $O_R O_{\tilde{R}}$, wobei R und \tilde{R} die selben geometrischen Operationen darstellen, angewendet auf die Koordinaten von System 1 und 2. Die Gruppe aus diesen Operationen $O_R O_{\tilde{R}}$

ist eine Untergruppe von $\mathcal{G} \times \tilde{\mathcal{G}}$, die isomorph zu \mathcal{G} ist. Dieser Kopplungsterm begrenzt die Symmetrie des Hamiltonians somit von $\mathcal{G} \times \tilde{\mathcal{G}}$ auf \mathcal{G} .

Laut Abschnitt (2.2.7) konstruiert man die irreduziblen Darstellungen einer Produktgruppe leicht als direkte Produkte der irreduziblen Darstellungen der Faktorengruppen. Die Basis der irred. Darstellungen der Gruppe $\mathcal{G} \times \tilde{\mathcal{G}}$ der Operationen $R\tilde{S}$ sind somit die Produkte $\psi_i^{(\mu)}\tilde{\psi}_j^{(\nu)}$. Nun reduziert der Kopplungsterm die Elemente der Symmetriegruppe auf die Untergruppe \mathcal{G} der Operationen $R\tilde{R}$. Die Produkte $\psi_i^{(\mu)}\tilde{\psi}_j^{(\nu)}$ bleiben natürlich eine Basis für die Darstellungen der Untergruppe, aber diese sind nicht mehr irreduzibel und müssen zerlegt werden. Dies äußert sich physikalisch in der Aufspaltung der entarteten Energien $E^{(\mu \times \nu)} = E_1 + E_2$ des ungekoppelten Hamiltonians (Symmetrie $\mathcal{G} \times \tilde{\mathcal{G}}$) in Terme der Energien $E^{(\lambda)}$ der in $D^{(\mu)} \times D^{(\nu)}$ enthaltenen irreduziblen Darstellungen von \mathcal{G} . Die Darstellungsmatrizen der beiden einzelnen Systeme wählt man sinnvollerweise als gleich, so daß:

$$D_{ij}^{(\mu)}(R) = D_{ij}^{(\mu)}(\tilde{R}) \quad (3.1.22)$$

gilt, woraus folgt:

$$O_R O_{\tilde{R}} \psi_i^{(\mu)} \tilde{\psi}_j^{(\nu)} = (O_R \psi_i^{(\mu)}) (O_{\tilde{R}} \tilde{\psi}_j^{(\nu)}) = \sum_{k,l} \psi_k^{(\mu)} \tilde{\psi}_l^{(\nu)} D_{ki}^{(\mu)}(R) D_{lj}^{(\nu)}(R) \quad . \quad (3.1.23)$$

Man erkennt, daß diese Gleichung mit der für eine Produktdarstellung aus irreduziblen Darstellungen der selben Gruppe (2.4.3) übereinstimmt.

Zur Analyse eines gekoppelten Systems reduziert man also explizit die Produktdarstellung $D^{(\mu)} \times D^{(\nu)}$ in ihre Bestandteile. Man führt, wie in (2.4) beschrieben, eine Clebsch-Gordan-Entwicklung durch, und findet so die Aufspaltung der ungekoppelten, also entarteten Energien in die Energien des gekoppelten Systems und deren Entartung. Das ist noch nicht alles, denn es ist möglich, Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der Gruppe des gesamten Hamiltonians aus den Produkten $\psi_i^{(\mu)}\tilde{\psi}_j^{(\nu)}$ zu konstruieren, indem man aus ihnen Linearkombinationen mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten der Gruppe \mathcal{G} bildet. Die so konstruierten Basisfunktionen sind Eigenfunktionen des Gesamt-Hamiltonians mit Kopplung!

Zum besseren Verständnis dieses abstrakten Vorgangs betrachte ich als Beispiel den Einfluß der Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf ein System zweier d-Elektronen im Zentralfeld eines Ionenrumpfes (z.B. von Ti^{4+}). Dieses betrachtete System entspricht zum Beispiel dem von Ti^{2+} , wobei hier nur ein **qualitatives** Beispiel ohne Spin- und Pauli-Problematik, sowie detaillierte Größe der Aufspaltung angegeben werden soll. Der idealisierte Hamilton-Operator in atomaren Einheiten (siehe 1.1.2) habe die Form:

$$\mathcal{H}_{\text{ges.}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{H}(\vec{r}_1) + \mathcal{H}(\vec{r}_2) + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (3.1.24)$$

mit:

$$\mathcal{H}(\vec{r}) := -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_{\text{eff.}}}{|\vec{r}|} \quad . \quad (3.1.25)$$

Die Symmetrie-Gruppe \mathcal{G} von \mathcal{H} ist die Rotations-Reflektionsgruppe $SO(3)$, deren Basisfunktionen die bekannten Kugelflächenfunktionen Y_{lm} sind. Als Lösungen von \mathcal{H} nimmt man wasserstoffähnliche Wellenfunktionen der d-Darstellung $D^{(l=2)}$ von $SO(3)$ an:

$$\psi_i^{(\mu)} \rightarrow \psi_m^{(2)} = R_{3d} Y_{2m} . \quad (3.1.26)$$

Der Kopplungsterm zwischen den beiden d-Elektronen erzwingt die Aufspaltung der d^2 -Darstellung in Darstellungen $D^{(L)}$ mit Gesamtdrehimpuls L :

$$D^{(l=2)} \times D^{(l=2)} = D^{(L=4)} \oplus D^{(L=3)} \oplus D^{(L=2)} \oplus D^{(L=1)} \oplus D^{(L=0)} , \quad (3.1.27)$$

wobei die Clebsch-Gordan-Entwicklung der Additionsregel für Drehimpulse entspricht. In der Physik symbolisiert man traditionell die irreduziblen Darstellungen von $SO(3)$ mit S, P, D, F, \dots für $L = 0, 1, 2, 3, \dots$, womit die Aufspaltung der 3.1.27 als:

$$d \times d = G \oplus F \oplus D \oplus P \oplus S , \quad (3.1.28)$$

geschrieben wird und **qualitativ** in der folgenden Abbildung skizziert wird.

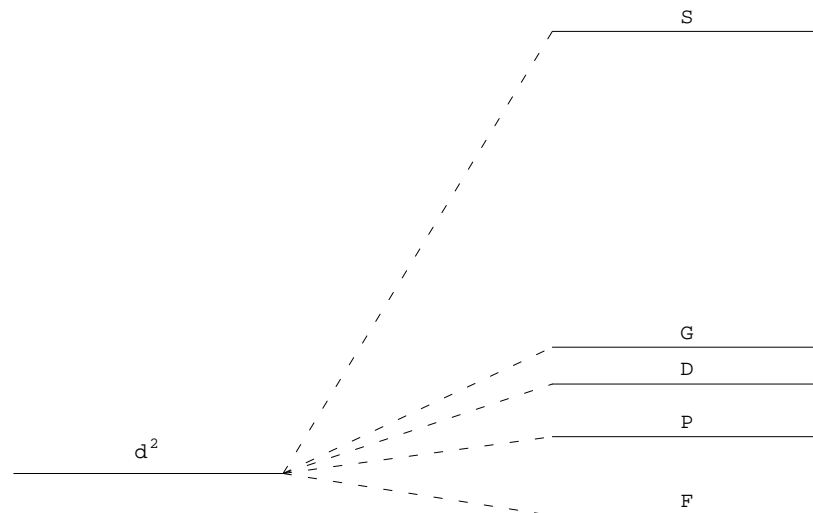


Abbildung 3.1: qualitative Aufspaltung der Energie zweier d-Elektronen durch Elektron-Elektron-Wechsel-Wirkung

3.2 Punktgruppen

Die Molekülsymmetriegruppen werden *Punktgruppen* genannt, da alle Operationen in jeder dieser Gruppen einen Punkt unverändert lassen, welcher der Schwerpunkt des Systems ist und meistens als Koordinatenursprung gewählt wird. Der Schwerpunkt des Systems muß immer unverändert bleiben, da die Translation des ganzen Moleküls in der physikalischen Betrachtung absepariert wurde. Die Symmetrie eines Moleküls wird über die Zugehörigkeit zu einer der Punktgruppen klassifiziert. Die gesamte Zahl der Punktgruppen besteht nur aus zwei Arten von Transformationen, nämlich den Rotationen und den Reflektionen an Ebenen, die einen Schnittpunkt mit den Rotationsachsen haben. Es werden Rotationen als eigentliche Transformationen klassifiziert, deren Determinante +1 ist und Reflektionen als uneigentliche Transformationen mit Determinante -1. Die Inversion ist eine uneigentliche Transformation, die aus einer Rotation und einer Spiegelung besteht. Alle Punktgruppen sind Untergruppen der bekannten Rotations-Reflektionsgruppe $O(3)$ (Drehungen und Parität), unter deren Transformationen der Hamilton-Operator des Wasserstoffatoms invariant ist.

3.2.1 Symmetrieeoperationen von Molekülen

Das Molekül wird hier zunächst als geometrischer Körper angesehen, der den Transformationen unterzogen wird, die den Schwerpunkt des Moleküls unverändert lassen. Führt eine solche Transformation den Körper in sich selbst über, so ist dies eine *Symmetrieeoperation*. Solche Symmetrieeoperationen sind mit ausgezeichneten geometrischen Elementen, wie Ebenen, Achsen oder Punkten verknüpft, die selbst invariant unter der jeweiligen Transformation sind. Diese geometrischen Elemente nennt man *Symmetrie-Elemente*. Solche Symmetrie-Elemente sind zum Beispiel Spiegel-Ebenen, Drehachsen oder ein ausgezeichnete Punkt, das Inversionszentrum.

Die Punktgruppen bestehen aus zwei Arten von Symmetrieeoperationen:

- **Drehung:** Die Drehung wird vollständig durch Angabe der Drehachse und des Drehwinkels bestimmt. Alle Drehwinkel seien als mathematisch-positiv (gegen den Uhrzeigersinn) definiert und mit der Richtung der zugehörigen Drehachsen entsprechend der "Rechte-Hand"-Regel verbunden. Ist eine Drehung um einen Winkel $2\pi/n$ mit ganzzahligem $n = 2, 3, \dots, \infty$ eine Symmetrieeoperation, dann bezeichnet man die entsprechende Drehachse als n -fache Symmetrieachse; die Drehoperation selbst wird durch das Symbol C_n repräsentiert. Der Parameter n ist die sogenannte *Zähligkeit* der Symmetrieachse, wobei $n = 1$ keine Symmetrieachse bedeuten würde. Im Grenzfall $n \rightarrow \infty$ sind Drehungen um infinitesimale Winkel möglich und damit Drehungen um beliebige Winkel (kontinuierliche Drehungen).

- **Spiegelung:** Die Spiegelung an einer Ebene wird symbolisch mit σ bezeichnet. Man unterscheidet drei Fälle.

σ_h : Die Symmetrieebene ist senkrecht zur Hauptsymmetrieachse (Prinzipal-Achse), das ist die Achse, um die die Drehungen mit dem größten n möglich sind.

σ_v : Die Symmetrieebene enthält die Hauptsymmetrieachse.

σ_d : Die Symmetrieebene enthält die Hauptsymmetrieachse und halbiert den Winkel zwischen zwei Symmetrieachsen mit $n = 2$, die senkrecht zur Hauptsymmetrieachse stehen.

Aus diesen beiden Grundoperationen lassen sich alle anderen, für ein endliches System möglichen Symmetrieoperationen durch Hintereinanderausführung konstruieren. So ergeben zum Beispiel nacheinander ausgeführt, eine Drehung und eine Spiegelung σ_h an einer zu dieser Achse senkrechten Ebene eine sogenannte *Drehspiegelung*:

$$S_n := \sigma_h \cdot C_n \quad . \quad (3.2.1)$$

Sehr wichtig ist diese Kombination mit einer Drehung C_2 , denn die resultierende Operation ist die bekannte *Inversion* I:

$$I = S_2 = \sigma_h \cdot C_2 = C_2 \cdot \sigma_h \quad . \quad (3.2.2)$$

Die Inversion ist eine Art Spiegelung an einem Punkt, dem sogenannten *Inversionszentrum*, welches der Schnittpunkt der C_2 -Achse mit der σ_h -Ebene ist. Hat ein System die Inversion als Symmetrieoperation, so sagt man, es besitze ein Symmetriezentrum. Ebenso wie man Drehung und Spiegelung an einer Ebene als Grundtypen der Symmetrieoperationen auffassen kann, so gilt dies auch für die Drehung und die Inversion. Die in der Molekülphysik üblichen Symmetrieoperationen sind:

Symbol	Symmetrieoperation	Symmetrieelement
E	“Identitätsoperation”	Identität
C_n	Drehung um $2\pi/n$	n-zählige Drehachse
σ_h	horizontale Spiegelung	horizontale Spiegelebene
σ_v	vertikale Spiegelung	vertikale Spiegelebene
σ_d	dihedrale Spiegelung	dihedrale Spiegelebene
I	Inversion	Inversionszentrum
S_n	Drehung um $2\pi/n$ mit anschließender Spiegelung	n-zählige Drehspiegelachse

Die Achse mit der größten Zähligkeit im System wird *Prinzipal-Achse* genannt. Tritt die höchste Zähligkeit des Körpers bei mehreren Achsen auf, so wählt man die Prinzipal-Achse aus diesen laut Konvention.

3.2.2 Irreduzible Darstellungen, Charaktertabellen

Die wohl bekannteste Anwendung der Gruppentheorie ist das Arbeiten mit *Charaktertabellen*. In den Charaktertabellen sind die Spuren der Matrizen der irreduziblen Darstellungen einer Gruppe angegeben. Wie bereits besprochen, haben äquivalente Darstellungen und Elemente der selben Klasse einer Gruppe die gleichen Charaktere, was die Charaktertabellen relativ universell macht. Diese Charaktertabellen findet man in der Literatur, wobei jedoch bestimmte Konventionen zu beachten sind, damit diese Tabellen unverändert benutzt werden dürfen.

Eine wichtige Konvention betrifft die Orientierung des Moleküls im Koordinatensystem. So wird die Prinzipal-Achse eines Moleküls immer als z-Achse gewählt. Da die Prinzipal-Achse nicht immer eindeutig als Achse höchster Zähligkeit zu erkennen ist, gibt es Konventionen, die diese festlegen. Oft muß neben der Prinzipal-Achse noch ein weiteres Merkmal des Moleküls richtig gelegt sein, damit zum Beispiel eine Spiegelebene als vertikale und nicht als dihedrale Ebene gilt (siehe z.B. Benzol).

Hat man diese Bedingungen erfüllt, so kann eine Charaktertabelle benutzt werden und hat dann zum Beispiel die folgende Form:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$ · (3.2.3)
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	
<i>Bereich1</i>	<i>Bereich2</i>	<i>Bereich3</i>	<i>Bereich4</i>		

Dies ist die Charaktertabelle der Symmetriegruppe C_{3v} , die schon einmal als Beispiel in Abschnitt 2.3 benutzt wurde. Eine C_{3v} -Symmetrie zeigt zum Beispiel das Ammoniakmolekül (NH_3). Der erste Bereich listet nach dem Namen der Gruppe die irreduziblen Darstellungen auf, deren Charaktere zur jeweiligen Klasse von Elementen gehören, die in den Spalten des zweiten Bereichs stehen. Der dritte und vierte Bereich enthält Basisfunktionen, die die jeweilige irreduzible Darstellung aufspannen, wobei im dritten Bereich nur die elementaren Koordinaten (x, y, z) und infinitesimalen Rotationen R_x, R_y, R_z auftreten, während im vierten Bereich Linearkombinationen der Produkte als Basisfunktionen aufgelistet werden. Als Basisfunktionen werden neben den Rotationen nur sogenannte *Sphärische Tensoren* aus kartesischen Koordinaten benutzt. Diese Tensoren sind zum Beispiel x, y, z (erste Stufe) und $x^2 - y^2, xy, xz, yz, x^2 + y^2 + z^2$ (zweite Stufe), worin man Teile der reellen Kugelflächenfunktionen erkennen kann.

Die Klassen der Gruppe werden nicht vollständig angegeben, sondern nur ein markantes Element und ihre Größe. So weiß man, daß die Klasse, zu der C_3 gehört, aus den Elementen C_3, C_3^2 besteht, was oben als $2C_3$ geschrieben wird.

Die Namensgebung der irreduziblen Darstellungen richtet sich nach deren Dimension und dem Vorzeichen bestimmter Charaktere. Im Fall **endlicher** Punkt-

gruppen verwendet man meistens die folgende Konvention:

- i) Eindimensionale Darstellungen benennt man mit A oder B , zweidimensionale Darstellungen mit E und dreidimensionale Darstellungen mit T oder manchmal F .
- ii) Eindimensionale Darstellungen, die symmetrisch bezüglich der Prinzipal-Achse sind ($\chi(C_n) = 1$), werden mit A , und antisymmetrische ($\chi(C_n) = -1$) mit B bezeichnet.
- iii) Es werden Subskripte 1 oder 2 an A 's oder B 's angehängt, um die Symmetrie (1) oder Antisymmetrie (2) bezüglich einer C_2 -Achse anzuzeigen, die senkrecht zur Prinzipal-Achse steht. Existiert keine solche Achse, so richtet man sich nach einer vertikalen Spiegelebene. Existieren mehrere solcher Achsen oder Ebenen, so numeriert man die irred. Darstellungen möglichst sinnvoll durch.
- iv) Alle Buchstaben werden mit einfachen oder doppelten Hochkommata versehen, um anzuzeigen, ob eine Darstellung symmetrisch (X') oder antisymmetrisch (X'') bezüglich einer horizontalen Spiegelebene σ_h ist.
- v) In Gruppen mit einem Inversionszentrum verwendet man das Subskript g für gerade und u für ungerade Darstellungen bezüglich Inversion.

Dies sind die bekanntesten, aber nicht alle Regeln. Im Falle der drei kontinuierlichen Punktgruppen $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$ und $O(3)$ erhalten die irreduziblen Darstellungen aus historischen Gründen andere Namen.

3.2.3 Die Gruppen D_{2h} und C_{2v}

In nahezu allen Quantenchemie-Programm-Paketen können keine nicht-abelschen Symmetriegruppen zur Klassifikation der numerisch berechneten Wellenfunktionen verwendet werden, doch dazu später. Moleküle, die keine abelsche Symmetrie besitzen sind nicht selten. Beispiele sind nicht nur lineare Moleküle, sondern auch Benzol, Ammoniak, Methan und viele mehr. Wie bereits in 3.1.1 diskutiert äußert sich die nicht-abelsche Symmetrie in mehrdimensionalen irreduziblen Darstellungen, also in Entartungen. Dieses Problem führt zu einer besonderen Arbeitsweise bei solchen *high-symmetry molecules*. Die Programm-Pakete unterstützen nur eine abelsche Untergruppe der eigentlichen Symmetrie-Gruppe und in dieser muß gerechnet werden. In der numerischen Rechnung ist es nötig, sicherzustellen, daß die durch die höhere nichtabelsche Symmetrie hervorgerufenen Entartungen auch wirklich auftreten, denn nur dann besitzen die Wellenfunktionen des Moleküls die richtige Geometrie. Ist dies nicht der Fall, also mischen unerlaubterweise Funktionen, die zu verschiedenen irred. Darstellungen in der hohen Symmetrie gehören, aber in der niedrigeren unterstützten Symmetrie nicht getrennt werden, so spricht man von sogenannten **Symmetrie-Kontaminationen**. In diesem Fall fehlen die nötigen Entartungen der Energie und anderer Größen, da die Symmetrie des Systems in der Simulation nicht erreicht wurde. Solche Symmetrie-Kontaminationen müssen vermieden werden, da jede Abweichung von der Symmetrie des Systems ein offensichtlicher Fehler ist! Hier sollen jedoch zunächst nur die zur Berechnung verwendeten abelschen Untergruppen diskutiert werden; auf das Problem der Symmetrie-Kontaminationen wird später eingegangen.

Die größte abelsche Gruppe, die im hier verwendeten Quantenchemiepaket **Molpro** [13], sowie in fast allen weiteren unterstützt wird, ist die Gruppe D_{2h} der Ordnung $g = 8$. Ein bekanntes Molekül mit dieser Symmetrie ist Ethen im Grundzustand. Die D_{2h} -Symmetrie entspricht zum Beispiel der eines Quaders mit drei verschiedenen Seitenlängen. Die Abbildung 3.2 zeigt einen D_{2h} -Körper mit allen Symmetrie-Operationen. Die acht Elemente der Gruppe D_{2h} sind die Iden-

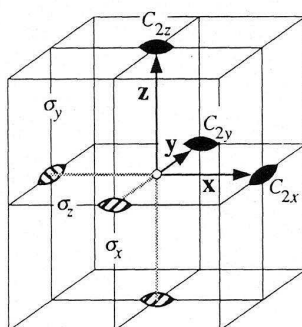


Abbildung 3.2: Die Symmetrie-Operationen der Gruppe D_{2h}

tität E , die Inversion I , 3 C_2 -Achsen $C_2(z)$, $C_2(y)$, $C_2(x)$ und 3 Spiegel-Ebenen $\sigma(xy)$, $\sigma(xz)$, $\sigma(yz)$. Die höchste auftretende Zähligkeit ist die 2, was einer Drehung um π entspricht. Die Prinzipal-Achse ist somit $C_2(z)$, aber das ist hier nur für die Bezeichnungen der irreduziblen Darstellungen wichtig, denn alle Raumrichtungen sind gleichberechtigt. Jedes dieser Elemente bildet eine Klasse für sich (Abelsche Gruppe), und zu den acht Klassen der Gruppe gehören acht irreduzible Darstellungen, die alle eindimensional sind. Da die irreduziblen Darstellungen jeweils eindimensional sind, stimmen die Charaktere mit den Darstellungsmatrizen überein. Die Charaktertabelle der Gruppe D_{2h} lautet:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	I	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		xyz
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

(3.2.4)

Die Rechnungen zu den linearen MX_2 -Molekülen werden in dieser D_{2h} -Symmetrie durchgeführt.

Nun geht es um die direkten Produkte der irreduziblen Darstellungen. Das direkte Produkt zweier eindimensionaler Darstellungen ist wieder eindimensional und somit wieder irreduzibel. Die Produktdarstellungen brauchen nur identifiziert und nicht zerlegt zu werden. Die direkten Produkte von D_{2h} sind:

D_{2h}	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}	
A_g	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}	
B_{1g}		A_g	B_{3g}	B_{2g}	B_{1u}	A_u	B_{3u}	B_{2u}	
B_{2g}			A_g	B_{1g}	B_{2u}	B_{3u}	A_u	B_{1u}	
B_{3g}				A_g	B_{3u}	B_{2u}	B_{1u}	A_u	
A_u					A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	
B_{1u}						A_g	B_{3g}	B_{2g}	
B_{2u}							A_g	B_{1g}	
B_{3u}								A_g	

(3.2.5)

Für die Clebsch-Gordan-Zerlegung gilt allgemein:

$$D^{(\mu)} \times D^{(\nu)} = D^{(\nu)} \times D^{(\mu)}, \tag{3.2.6}$$

weshalb nur das obere Dreieck der Tabelle eingetragen ist.

Im Rahmen der Rechnungen zu den Schwingungen der MX_2 -Moleküle werden Rechnungen in C_{2v} -Symmetrie gemacht. Diese Symmetrie besitzt zum Beispiel

Wasser, und sie wird zum Beispiel durch den Quader in Abbildung 3.3 repräsentiert, bei dem die Symmetrie durch Färbung der oberen Hälfte von D_{2h} auf C_{2v} reduziert wurde. Die vier Elemente der Gruppe C_{2v} sind die Identität E , eine

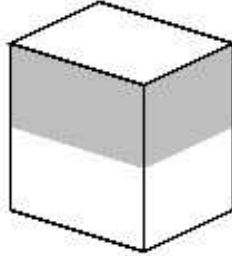


Abbildung 3.3: Ein Körper der Symmetrie C_{2v}

C_2 -Achse, die Prinzipal-Achse $C_2(z)$ und zwei vertikale Spiegel-Ebenen $\sigma_v(xz)$, $\sigma'_v(yz)$. Diese Symmetrie-Operationen sind nochmal in Abbildung 3.4 skizziert. Die Charaktertabelle lautet:

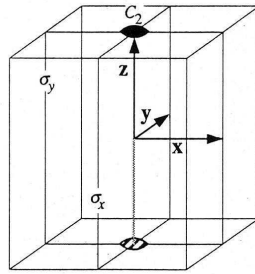


Abbildung 3.4: Die Symmetrie-Operationen der Gruppe C_{2v}

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

(3.2.7)

Beide Charaktertabellen (3.2.4) und (3.2.7) entsprechen dem Standard und sind in den angegebenen Büchern über Gruppentheorie zu finden. Im folgenden werde ich eine C_{2v} -Charaktertabelle angeben, die zur vom Standard abweichenden Gruppe C'_{2v} aus den Elementen $\{E, C_2(x), \sigma_v(xz), \sigma'_v(xy)\}$ gehört. Diese Gruppe ist natürlich zur Standard-Gruppe isomorph und sie wird nur gebraucht, um die Biegeschwingungen ohne Umorientierung der Ausgangsposition des MX_2 -

Moleküls berechnen zu können. Die Charaktertabelle lautet:

$$\begin{array}{c|cccc|cc}
 C'_{2v} & E & C_2(x) & \sigma_v(xy) & \sigma'_v(xz) & & \\
 \hline
 A_1 & 1 & 1 & 1 & 1 & x & x^2, y^2, z^2 \\
 A_2 & 1 & 1 & -1 & -1 & R_x & yz \\
 B_1 & 1 & -1 & 1 & -1 & y, R_z & xy \\
 B_2 & 1 & -1 & -1 & 1 & z, R_y & xz
 \end{array} \quad . \quad (3.2.8)$$

Zur Herleitung dieser neuen Tabelle vertauscht man einfach x mit z und B_1 mit B_2 .

Die direkten Produkte der irreduziblen Darstellungen von C_{2v} und C'_{2v} sind gleichermaßen:

$$\begin{array}{c|cccc}
 C_{2v} & A_1 & A_2 & B_1 & B_2 \\
 \hline
 A_1 & A_1 & A_2 & B_1 & B_2 \\
 A_2 & & A_1 & B_2 & B_1 \\
 B_1 & & & A_1 & A_2 \\
 B_2 & & & & A_1
 \end{array} \quad . \quad (3.2.9)$$

3.3 Die Rotations-Reflektions-Gruppe $O(3)$

Die Rotations-Reflektionsgruppe enthält alle möglichen Rotationen und Reflektionen des dreidimensionalen Raumes. Alle hier verwendeten Punktgruppen sind Untergruppen dieser gemischt-kontinuierlichen Lie-Gruppe. Die Standard-Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen sind die Kugelflächenfunktionen. Diese Drehimpulseigenfunktionen sind allen Physikern sehr gut bekannt. Sie bestimmen die Veränderung bei Drehungen der Lösungen isotroper Differentialgleichungen in drei Dimensionen.

Die Rotations-Reflektionsgruppe $O(3)$ entspricht der Gruppe aller orthogonalen 3×3 -Matrizen mit der Matrixmultiplikation als Gruppenoperation. Sie ist eine gemischt-kontinuierliche Gruppe, deren Gruppenmannigfaltigkeit aus zwei getrennten kompakten Bereichen besteht. Dies kommt daher, daß Reflektionen nicht durch Veränderung des Drehwinkels zu erreichen sind. Die Gruppe $O(3)$ besteht aus der Untergruppe $SO(3)$ der reinen Rotationen (eigentlichen Transformationen) mit Determinante $+1$ und der Nebenklasse der uneigentlichen Transformationen mit Determinante -1 (Reflektionen), die aus der Inversion und $SO(3)$ hervorgeht. Man kann somit:

$$O(3) = SO(3) + I \cdot SO(3) \quad (3.3.1)$$

schreiben. Die Untergruppe $SO(3)$ wird auch $R(3)$ oder $O^+(3)$ genannt und ist eine invariante Untergruppe mit Index 2, zu der die Quotientengruppe C_i (Inversionsgruppe) aus Identität und Inversion gehört. Die Nebenklasse der Reflektionen $ISO(3)$ ist keine Gruppe, da das Identitätselement fehlt. Die Klassen der Gruppe $SO(3)$ bestehen aus den Elementen, die um den selben Winkel und um eine beliebige Achse drehen. Die Elemente der Gruppe $SO(3)$ können durch Euler-Winkel parametrisiert werden, aber es ist bedeutend sinnvoller, die Drehungen mit Hilfe von Quaternionen zu parametrisieren, da diese direkt aus der Angabe der Drehachse \hat{n} und des Drehwinkels ϕ folgen und sogar Spinor-Drehungen eindeutig beschreiben können! Die Erklärung der Verwendung der Quaternionen geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, wobei ich jedoch noch bemerken möchte, daß Quaternionen die überlegene Beschreibung von Drehungen im dreidimensionalen Raum sind und sowohl in Theorie als auch in der Numerik Vorteile gegenüber Matrizen haben.

3.3.1 Drehimpuls-Operatoren, Drehungen

In einem früheren Beispiel (2.5.47) zur Gruppe $SO(2)$ wurde der infinitesimale Operator einer Drehung um die z-Achse abgeleitet:

$$\hat{J}_z = \frac{1}{i} \hat{I}_z = \frac{1}{\hbar} \hat{L}_z = \frac{1}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) . \quad (3.3.2)$$

Da nun Drehungen um alle drei Achsen des dreidimensionalen Raumes möglich sind, kommen noch zwei weitere Operatoren hinzu:

$$\hat{J}_x = \frac{1}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{J}_y = \frac{1}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (3.3.3)$$

Diese drei dimensionslosen Drehimpulsoperatoren erfüllen die berühmten Kommutatorrelationen:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hat{J}_y, \quad (3.3.4)$$

die auf die unterliegende Lie-Algebra führen. Diese Definition gilt auch für Spin-Drehimpuls-Operatoren, aber diese können natürlich nicht in der Form (3.3.2, 3.3.3) geschrieben werden. Im folgenden möchte ich nicht auf die übliche Drehimpuls-Algebra eingehen, sondern weiter bei der Drehgruppe $R(3)$ bzw. $SO(3)$ bleiben.

Bei der Konstruktion der Schar von Drehungen muß darauf geachtet werden, daß sie konsistent mit den Drehungen zu einem festen Winkel nach (2.3.6) konstruiert werden. Während es üblich ist, für endliche Gruppen passive Operatoren zu benutzen, ist die Verwendung der "passiven Operatoren" für Lie-Gruppen unüblich. Da es jedoch wichtig ist, daß beide Darstellungen zueinander konsistent sind, muß man sich für eine Sichtweise entscheiden, welche hier den "passiven Transformationen" entspricht. Hier soll also das Prinzip der passiven Transformation benutzt werden:

$$f'(\vec{x}) = O_T f(\vec{x}) = f(T^{-1}\vec{x}). \quad (3.3.5)$$

Die infinitesimale Koordinaten-Drehung $R_{\delta\rho}$ um den inf. Winkel $\delta\rho$ bewirkt:

$$\vec{x}' = R_{\delta\rho}\vec{x} = \vec{x} + i\delta\rho\hat{J}_\rho\vec{x}, \quad (3.3.6)$$

was im Abschnitt 2.5.3 bereits gezeigt wurde. Die zu $R_{\delta\rho}$ inverse Drehung ist einfach:

$$R_{\delta\rho}^{-1} = R_{-\delta\rho}. \quad (3.3.7)$$

Der gesuchte Operator $O_{R_{\delta\rho}}$, der auf Funktionen wirkt, kann nun hergeleitet werden, denn die Änderung einer beliebigen Funktion dF bei einer infinitesimalen Drehung **der Koordinaten** um $\delta\rho$ wird laut (2.5.40) folgendermaßen bestimmt:

$$dF(x) = i\delta\rho\hat{J}_\rho F(x). \quad (3.3.8)$$

Die Funktion $F(x)$ wird zu:

$$F'(\vec{x}) = O_{R_{\delta\rho}} F(\vec{x}) = F(R_{\delta\rho}^{-1}\vec{x}) = (1 - i\delta\rho\hat{J}_\rho)F(x). \quad (3.3.9)$$

Aus diesem infinitesimalen Operator für Funktionen erhält man den endlichen Operator, denn jede Drehung um einen endlichen Winkel ρ kann als Ergebnis

von k hintereinander ausgeführten Drehungen um den Winkel ρ/k angesehen werden, wenn k eine hinreichend große Zahl ist. Somit wird eine um die x_ρ -Achse mit dem endlichen Winkel ρ gedrehte Funktion $F(x)$ zu:

$$F'(x) = \lim_{k \rightarrow \infty} (1 - i \frac{\rho}{k} \hat{J}_\rho)^k F(x) = \exp(-i\rho \hat{J}_\rho) F(x) . \quad (3.3.10)$$

Die Schreibweise mit Exponentialfunktion muß mit großer Vorsicht behandelt werden, da sie nur das Symbol für die Potenzreihe der e-Funktion darstellt und die Wirkung jeder Potenz des Argument-Operators einzeln bestimmt und letztlich aufsummiert werden muß. Der Ausdruck (3.3.10) kann auf Drehungen um beliebige Normalenvektoren \vec{n} ($|\vec{n}|=1$) verallgemeinert werden:

$$F'(x) = \exp(-i\alpha(\vec{n} \cdot \hat{J})) F(x) . \quad (3.3.11)$$

Die Größen:

$$\hat{R}_{\vec{n},\alpha} = \exp(-i\alpha(\vec{n} \cdot \hat{J})) \quad (3.3.12)$$

sind somit die Operatoren für eine **passive** endliche Drehung um die Achse \vec{n} mit dem Winkel α . Aus der expliziten Form der endlichen Drehungen können nun Aussagen über die Struktur der Gruppe gemacht werden. Zum Beispiel erkennt man, daß eine Rotation um den Winkel α und die Achse \vec{n} in eine Drehung um den selben Winkel, aber die neue Achse \vec{n}' transformiert werden kann, indem mit dem Operator \hat{R} eine Ähnlichkeitstransformation durchgeführt wird, der \vec{n} zu \vec{n}' dreht:

$$\hat{R}_{\vec{n}',\alpha} = \hat{R}^{-1} \hat{R}_{\vec{n},\alpha} \hat{R} . \quad (3.3.13)$$

Alle Rotationen mit einem gegebenen Winkel gehören also zur selben Klasse.

Die **aktiven** Drehungen erhält man durch Ersetzen von $\alpha \rightarrow -\alpha$, denn sie muß die inverse Drehung zu (3.3.12) sein. Das Vorzeichen im Exponenten der Drehungen hängt also davon ab, ob man die aktive oder die passive Sichtweise der Transformationen realisiert. Es kommt auf den Zusammenhang zwischen den immer aktiven Koordinaten-Transformationen und den Operatoren, die auf Funktionen wirken an. Der nur sehr selten erwähnte Zusammenhang lautet:

$$\begin{aligned} \text{“passiv”}: \quad \hat{T}f(x) &= O_T f(x) = f(T^{-1}x) \leftrightarrow \hat{R}_{\vec{n},\alpha} = \exp(-i\alpha(\vec{n} \cdot \hat{J})) \\ \text{“aktiv”}: \quad \hat{T}f(x) &= O_T f(x) = f(Tx) \leftrightarrow \hat{R}_{\vec{n},\alpha} = \exp(i\alpha(\vec{n} \cdot \hat{J})) . \end{aligned} \quad (3.3.14)$$

Da in einer Gruppe zu jedem Element auch das Inverse vorhanden sein muß, bilden die Drehungen in ihrer Gesamtheit die selbe Gruppe $SO(3)$ egal, ob die Elemente aktiven oder passiven Operatoren entsprechen.

3.3.2 Irreduzible Standard-Darstellungen von $SO(3)$

Man kann zeigen, daß das Wissen der Kommutatorrelationen der infinitesimalen Operatoren ausreicht, um alle irreduziblen Darstellungen zu bestimmen. Dazu konstruiert man zuerst den Satz der Eigenfunktionen einer der Operatoren, z.B. \hat{J}_z , der in Kugelkoordinaten die einfache Form $-i\partial/\partial\varphi$ hat. Dann verändert man den Satz der \hat{J}_z -Eigenfunktionen so, daß sie gleichzeitig auch Eigenfunktionen des Quadrates des Drehimpuls-Operators:

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \quad (3.3.15)$$

sind, was möglich ist, da \hat{J}^2 mit \hat{J}_z und den beiden weiteren Drehimpulsoperatoren kommutiert. Streng genommen ist nur sein Quadrat und nicht der Drehimpuls \hat{J} selbst erhalten, da der Drehimpulsvektor nicht mit allen infinitesimalen Drehungen vertauscht, sondern nur sein Quadrat. Der Operator \hat{J}^2 besitzt eine besondere Bedeutung in der Theorie der Lie-Gruppen. In der Basis der irreduziblen Darstellungen ist er proportional zur Einheitsmatrix, denn er kommutiert mit allen Operatoren der Lie-Gruppe. Ein solcher Operator kann in jeder Lie-Gruppe konstruiert werden und heißt *Casimir-Operator*, der zu einer meßbaren Erhaltungsgröße gehört. Nicht immer reicht er allein aus, um die irred. Darstellungen der Gruppe zu unterscheiden, aber hier ist das der Fall.

Die Eigenfunktionen $\psi_m^{(j)}$ werden somit durch zwei Indizes bestimmt. Der Eigenwert von \hat{J}^2 gehört zu einer eindeutigen irreduziblen Darstellung $D^{(j)}$ von $SO(3)$ und der Eigenwert von \hat{J}_z gibt an, die wievielte Basisfunktion es ist. Die Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen sind über ihr Transformationsverhalten bei Anwendung der beiden Operatoren \hat{J}^2 und \hat{J}_z klassifiziert, und über die Kommutatoren legt dies auch die Wirkung der anderen Operatoren fest:

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 \psi_m^{(j)} &= j(j+1) \psi_m^{(j)}, \\ \hat{J}_z \psi_m^{(j)} &= m \psi_m^{(j)}, \\ (\hat{J}_x + i\hat{J}_y) \psi_m^{(j)} &= \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \psi_{m+1}^{(j)}, \\ (\hat{J}_x - i\hat{J}_y) \psi_m^{(j)} &= \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \psi_{m-1}^{(j)}. \end{aligned} \quad (3.3.16)$$

Zu einer gegebenen irreduziblen Darstellung $D^{(j)}$ gehören $2j+1$ Basisfunktionen $\psi_m^{(j)}$, wobei m die Werte:

$$m = j, j-1, \dots, -j+1, -j \quad (3.3.17)$$

annehmen kann. Die Basisfunktionen werden traditionell folgendermaßen bezeich-

net:

$$\begin{aligned}
 \psi_m^{(l=0)} &: \text{ S-Funktionen} \\
 \psi_m^{(l=1)} &: \text{ P-Funktionen} \\
 \psi_m^{(l=2)} &: \text{ D-Funktionen} \\
 \psi_m^{(l=3)} &: \text{ F-Funktionen} \\
 \psi_m^{(l=4)} &: \text{ G-Funktionen} \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{3.3.18}$$

Zur irreduziblen Darstellung $D^{(j)}$ der Drehgruppe $SO(3)$ gehören stets $2j + 1$ Funktionen.

Die gemeinsamen Eigenfunktionen von \hat{J}^2 und \hat{J}_z mit den Eigenschaften (3.3.16) sind weithin bekannt und werden *Kugelflächenfunktionen* genannt. Sie bilden die komplexe Standardbasis der irreduziblen Darstellungen der Rotationsgruppe $SO(3)$ und ihre explizite Form lautet:

$$Y_m^{(l)}(\theta, \phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{(2l+1) \cdot (l-|m|)!}{2 \cdot (l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}. \tag{3.3.19}$$

In den meisten Fällen wird also $\psi_m^{(l)} = Y_m^{(l)}$ gesetzt, aber auch andere Basen werden benutzt, wie zum Beispiel die *reellen Orbitale*. Der Einfachheit halber schreibt man die Kugelflächenfunktionen in der Form $Y_{lm}(\theta, \phi)$, wobei der Drehimpuls-Index l , der die irreduzible Darstellung angibt, nach unten versetzt wurde.

Die Basisfunktionen der j -ten irreduziblen Darstellung werden laut (3.3.16) durch die infinitesimalen Transformationen nur untereinander transformiert. Damit kann auch die Wirkung einer endlichen Drehung auf die Basisfunktionen angegeben werden. Es gilt die übliche Relation zwischen den Operatoren und ihren Matrixdarstellungen:

$$\hat{R}_{\vec{n}, \alpha} \psi_m^{(j)} = \sum_{m'=1}^{2j+1} \psi_{m'}^{(j)} D_{m'm}^{(j)}(\hat{R}_{\vec{n}, \alpha}). \tag{3.3.20}$$

Die Koeffizienten $D_{m'm}^{(j)}(\hat{R}_{\vec{n}, \alpha})$ bilden zusammen die Matrixdarstellung der Drehung um die Achse \vec{n} mit dem Winkel α in der j -ten irreduziblen Darstellung. Für diese Matrixelemente gelten die Orthogonalitätsrelationen (2.5.31), wobei in der Parametrisierung mit den Euler-Winkeln α, β, γ das invariante Maß $d\tau_R = \sin \beta d\alpha d\beta d\gamma$ benutzt wird. Das Gruppenvolumen der kompakten Gruppe $SO(3)$ ist $8\pi^2$, womit die Orthogonalitäts-Relation:

$$\int_R d\tau_R D_{mn}^{(j)}(R) D_{m'n'}^{(j)*}(R) = \frac{8\pi^2}{2j+1} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \tag{3.3.21}$$

lautet. Diese $D_{m'm}^{(j)}(\hat{R}_{\vec{n}, \alpha})$'s sind manchmal zusammen mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten tabelliert und wurden von Wigner selbst ausgearbeitet. Es gibt ei-

ne bekannte Verbindung der Darstellungsmatrizen mit den Kugelflächenfunktionen, die als Standard-Basisfunktionen fungieren. Die Matrix-Elemente in Euler-Winkel-Parametrisierung $D_{mm'}^{(j)}(\hat{R}_{\vec{n},\alpha})$ werden deshalb auch als *verallgemeinerte Kugelflächenfunktionen* bezeichnet.

Mit dem nun vorliegenden Wissen ist es nicht schwer, die Charaktere der $SO(3)$ anzugeben. Da alle Elemente des selben Drehwinkels in einer Klasse sind, kann man sich bei den Darstellungsmatrizen auf die bekannten Drehungen um die z-Achse beschränken, welche durch den Operator:

$$\hat{R}_{z,\alpha} = \exp(-i\alpha\hat{J}_z) \quad (3.3.22)$$

repräsentiert werden, und da:

$$\hat{J}_z\psi_m^{(j)} = m\psi_m^{(j)} \quad (3.3.23)$$

gilt, erhält man:

$$\hat{R}_{z,\alpha}\psi_m^{(j)} = \exp(-im\alpha)\psi_m^{(j)}. \quad (3.3.24)$$

Die Matrixdarstellung der Rotation $\hat{R}_{z,\alpha}$ ist somit diagonal, und ihr Charakter in der Darstellung $D^{(j)}$ ist gegeben durch:

$$\chi^{(j)}(\alpha) = \sum_{m=-j}^j e^{-im\alpha} = \frac{e^{-i(j+1)\alpha} - e^{ij\alpha}}{e^{-i\alpha} - 1} = \frac{\sin(j + 1/2)\alpha}{\sin \alpha/2}. \quad (3.3.25)$$

Man erkennt, daß mit $\chi^{(j)}(-\alpha) = \chi^{(j)}(\alpha)$ zwei Rotationen mit identischen Winkeln, aber entgegengesetzten Richtungen in der selben Klasse sind, was bedeutet, daß eine Klasse in $SO(3)$ vollständig durch den absoluten Drehwinkel bestimmt ist. Der Grenzfall $\alpha \rightarrow 0$ liefert dabei den Charakter des Einheitselementes - die Dimension der Darstellung:

$$\chi^{(j)}(E) = \chi^{(j)}(0) = 2j + 1. \quad (3.3.26)$$

Im Experiment konnten irreduzible Darstellungen mit geradzahlgiger Entartung $2j + 1$ nachgewiesen werden, weshalb auch halbzahlige j 's zur Realität gehören. Diese gehören im Rahmen der relativistischen Quantenmechanik zu den Spinoren und sind für die später dargestellte Kopplung der Spins mehrerer Elektronen und für die Spin-Bahn-Kopplung wichtig. Die zugehörigen irreduziblen Darstellungen werden mit $j = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ indiziert, und ihre Eigenschaften können von den ganzzahligen übernommen werden. Die Halbzahligkeit hat in erster Linie zur Konsequenz, daß eine Basisfunktion bei Drehung um 2π ihr Vorzeichen wechselt. *Dies hat nicht zur Folge, daß Drehungen nun von 0 bis 4π laufen, sondern, daß zu jeder Rotation $\hat{R}_{\vec{n},\alpha}$ zwei Darstellungsmatrizen $D_{mm'}^{(j)}(\hat{R}_{\vec{n},\alpha})$ gehören!* Nach der Idee von Bethe führt man eine Doppelgruppe ein, in der die Drehung um 2π nicht die Identität darstellt, sondern Rotationen um α und um $2\pi + \alpha$ als verschiedene Elemente betrachtet werden, wobei der Drehwinkel α immer kleiner als 2π ist. Das Gruppenvolumen einer Doppelgruppe ist doppelt so groß wie das der einfachen Gruppe, und man spricht hier auch von zweideutigen Darstellungen.

3.3.3 Die CG-Zerlegung und -Koeffizienten

Es soll nun das Kronecker-Produkt zweier irreduzibler Darstellungen $D^{(j_1)} \times D^{(j_2)}$ reduziert werden. Dazu muß man zuerst wissen, welche irreduziblen Darstellungen in dem Produkt enthalten sind, also die Clebsch-Gordan-Entwicklung des direkten Produktes. Diese Entwicklung ist im Fall der $SO(3)$ -Gruppe bzw. der dazu isomorphen Gruppe $SU(2)$ bestens bekannt:

$$D^{(j_1)} \times D^{(j_2)} = D^{(j_1+j_2)} \oplus D^{(j_1+j_2-1)} \oplus \dots \oplus D^{(|j_1-j_2|)}. \quad (3.3.27)$$

Diese Reduktion ist in der Physik als Addition zweier Drehimpulse bekannt. Die Indizes der irreduziblen Darstellungen $D^{(J)}$, die in $D^{(j_1)} \times D^{(j_2)}$ enthalten sind, laufen von $J = |j_1 - j_2|$ bis $j_1 + j_2$ in Einer-Schritten. Das gilt sowohl für die ganzzahligen wie auch für die halbzahligen Indizes j_1, j_2 . Man erkennt, daß in einem direkten Produkt zweier irred. Darstellungen jede Darstellung nur einmal vorkommt und die Gruppe $SO(3)$ somit einfach reduzibel ist.

Um die reduzierten Darstellungen explizit zu erhalten, braucht man die Koeffizienten, die in der Linearkombination der Produkte der Faktor-Basisfunktionen auftreten. Wie bereits besprochen sind dies die Clebsch-Gordan-Koeffizienten. Diese Koeffizienten sind im Fall der Drehgruppe gut bekannt und werden auch Vektor-Additions-Koeffizienten oder Wigner-Koeffizienten genannt. Der Begriff "Clebsch-Gordan-Koeffizienten" (CG's) ist eigentlich zu allgemein, denn jede Darstellung einer Gruppe hat ihre eigenen CG's. Auch die reellen Kugelflächenfunktionen hätten eigene CG's, die natürlich aus den Standard-CG's nach (2.4.48) folgen.

Die Standard-CG's sind tabelliert und können auch mit Hilfe einer Formel berechnet werden [8], sie sind aber auch in dem kommerziellen Programm "Mathematica" verfügbar. Entsprechend der bereits eingeführten Notation (2.4.33) für die Clebsch-Gordan-Koeffizienten erhält man die M -te Basisfunktion der irreduziblen Darstellung $D^{(J)}$ im direkten Produkt $D^{(j_1)} \times D^{(j_2)}$ zu:

$$\Psi_M^{(J)} = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1+m_2=M}} \psi_{m_1}^{(j_1)} \phi_{m_2}^{(j_2)} \left(\begin{array}{cc|c} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{array} \right), \quad (3.3.28)$$

wobei zu beachten ist, daß die Basisfunktionen nach z-Drehimpuls-Projektion indiziert sind und aufgrund der z-Drehimpulserhaltung nur Basisfunktionen $\Psi_M^{(J)}$ aus Produkten $\psi_{m_1}^{(j_1)} \phi_{m_2}^{(j_2)}$ mit $m_1 + m_2 = M$ entstehen können. Natürlich sind alle CG's von Basisfunktionen zu Darstellungen, die nicht im direkten Produkt vorkommen, identisch Null.

Für eine einfache Ermittlung einer Basis-Funktion ist es schnell und bequem, mit den CG's zu arbeiten, aber für theoretische Betrachtungen ist es wünschenswert, Koeffizienten zu benutzen, deren Symmetrie in den Indizes höher ist, als das bei den CG's der Fall ist. Man definiert dazu die sogenannten **3j-Symbole**:

$$\left(\begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{array} \right), \quad (3.3.29)$$

die aus der Addition dreier Drehimpulse zur voll-symmetrischen Darstellung $D^{(0)}$ resultieren. Die $3j$ -Symbole sind invariant unter geraden Permutationen ihrer Spalten und bekommen den Faktor $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ bei ungeraden Permutationen. Diese Eigenschaften und Anwendungen des $3j$ -Symbols in der Atomphysik werden zum Beispiel in [14] recht ausführlich beschrieben. Im Gegensatz zu den CG's sind die Spalten des $3j$ -Symbols gleich berechtigt, was durch das Fehlen der senkrechten Linie im Symbol ausgedrückt werden soll. Der Zusammenhang zu den CG's lautet:

$$\left(\begin{array}{cc|c} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{array} \right) = (-1)^{j_1-j_2+M} (2J+1)^{\frac{1}{2}} \left(\begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{array} \right). \quad (3.3.30)$$

3.3.4 Reelle Orbitale

In fast allen verfügbaren Quantenchemie-Paketen wird nicht die komplexe Standard-Basis als Ausgangspunkt benutzt, sondern *reelle Orbitale*. Diese reellen Orbitale ergeben sich jeweils in Paaren $\phi_{|m|+}^{(l)}$, $\phi_{|m|-}^{(l)}$ aus den beiden Basisfunktionen $\phi_m^{(l)}$ und $\phi_{-m}^{(l)}$, wobei allgemein:

$$\phi_m^{(l)*} = (-1)^m \phi_{-m}^{(l)} \quad (3.3.31)$$

auch für die komplexen Vielteilchen-Basisfunktionen gelten soll. Der explizite Zusammenhang der komplexen Standard-Basis mit der reellen Basis lautet hier:

$$\begin{aligned} \phi_{|m|+}^{(l)} &= \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} \left(\psi_{|m|}^{(l)} + \psi_{|m|}^{(l)*} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left((-1)^m \psi_{|m|}^{(l)} + \psi_{-|m|}^{(l)} \right) \\ \phi_0^{(l)} &= \psi_0^{(l)} \\ \phi_{|m|-}^{(l)} &= \frac{(-1)^m}{i\sqrt{2}} \left(\psi_{|m|}^{(l)} - \psi_{|m|}^{(l)*} \right) = \frac{1}{i\sqrt{2}} \left((-1)^m \psi_{|m|}^{(l)} - \psi_{-|m|}^{(l)} \right). \end{aligned} \quad (3.3.32)$$

In der Literatur findet man diese Definition zum Beispiel in dem sehr brauchbaren Buch [15]. Die komplexen Orbitale entstehen aus den reellen über:

$$\psi_m^{(l)} = \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} \left(\phi_{|m|+}^{(l)} + i\phi_{|m|-}^{(l)} \right) \quad \text{für } m > 0, \quad (3.3.33)$$

wobei die Orbitale für $m < 0$ aus (3.3.31) folgen und:

$$\psi_0^{(l)} = \begin{cases} \phi_0^{(l)} & \text{für reelles } \psi_0^{(l)} \\ i\phi_0^{(l)} & \text{für rein komplexes } \psi_0^{(l)} \end{cases} \quad (3.3.34)$$

gilt. Diese Relationen gelten allgemein, also auch für Vielteilchen-Orbitale.

Die Anwendung des Operators für das Drehimpuls-Quadrat liefert nach wie vor den Eigenwert $l(l+1)$, aber die reellen Orbitale sind nun keine Eigenfunktionen der z -Projektion \hat{L}_z des Drehimpulses mehr:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \phi_{|m|+}^{(l)} &= +i|m|\phi_{|m|-}^{(l)} \\ \hat{L}_z \phi_0^{(l)} &= 0 \\ \hat{L}_z \phi_{|m|-}^{(l)} &= -i|m|\phi_{|m|+}^{(l)} \end{aligned}, \quad (3.3.35)$$

sondern ihres Quadrates \hat{L}_z^2 :

$$\hat{L}_z^2 \phi_{m\pm}^{(l)} = m^2 \phi_{m\pm}^{(l)} . \quad (3.3.36)$$

Die in den Quantenchemie-Programmen verwendeten Orbitale entsprechen auch dieser Definition, was ein zusätzlicher Grund für die Benutzung der reellen Orbitale ist. Zur Beschreibung der Winkelabhängigkeit der atomaren Einteilchen-Orbitale definiert man die *reellen Kugelflächenfunktionen*:

$$\begin{aligned} Y_{|m|+}^r &= \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} \left(Y_{|m|} + Y_{|m|}^* \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left((-1)^m Y_{|m|} + Y_{l-|m|} \right) \\ Y_{l0}^r &= Y_{l0} \\ Y_{|m|-}^r &= \frac{(-1)^m}{i\sqrt{2}} \left(Y_{|m|} - Y_{|m|}^* \right) = \frac{1}{i\sqrt{2}} \left((-1)^m Y_{|m|} - Y_{l-|m|} \right) . \end{aligned} \quad (3.3.37)$$

Bei der Bildung reeller Orbitale muß beachtet werden, daß die komplexen Kugelflächenfunktionen die allgemeine Form:

$$Y_m^{(l)}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{l|m|}(\theta) (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \exp(im\varphi) \quad (3.3.38)$$

haben, wobei $\Theta_{l|m|}(\theta)$ reell ist.

In der Praxis werden die Indizes $|m|\pm$ nicht verwendet, stattdessen indiziert man die reelle Basis nach den *kartesischen Tensoren* l -ter Ordnung, die eine Basis der Rotationsgruppe aus Polynomen l -ter Ordnung in x, y, z bilden. Die ersten reellen Kugelflächenfunktionen sind:

Funktion	Name	Kugelkoordinaten	Kartesische Koordinaten
Y_{00}^r	s	$(4\pi)^{-1/2}$	$(4\pi)^{-1/2}$
Y_{10}^r	p_z	$(3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$	$(3/4\pi)^{1/2} r^{-1} z$
Y_{11+}^r	p_x	$(3/4\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$	$(3/4\pi)^{1/2} r^{-1} x$
Y_{11-}^r	p_y	$(3/4\pi)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$	$(3/4\pi)^{1/2} r^{-1} y$
Y_{20}^r	d_{z^2}	$(5/16\pi)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$(5/16\pi)^{1/2} r^{-2} (3z^2 - r^2)$
Y_{21+}^r	d_{xz}	$(15/4\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$	$(15/4\pi)^{1/2} r^{-2} xz$
Y_{21-}^r	d_{yz}	$(15/4\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$	$(15/4\pi)^{1/2} r^{-2} yz$
Y_{22+}^r	$d_{x^2-y^2}$	$(15/16\pi)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$(15/16\pi)^{1/2} r^{-2} (x^2 - y^2)$
Y_{22-}^r	d_{xy}	$(15/16\pi)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$	$(15/4\pi)^{1/2} r^{-2} xy$

(3.3.39)

Die Namensgebung der reellen Kugelflächenfunktionen wird für alle Orbitale übernommen.

3.3.5 Die volle Gruppe $O(3)$, Parität

Bisher wurde nur die Untergruppe $SO(3)$ der Rotations-Reflektionsgruppe $O(3)$ betrachtet, die nur die Rotationen enthält. Die volle Gruppe $O(3)$ erhält man durch Vereinigung mit der Nebenklasse $I \cdot SO(3)$ aus der Inversion und den Rotationen von $SO(3)$. Wegen $\hat{I}^2 = \hat{E}$ kann die Matrixdarstellung von \hat{I} nur plus oder minus die Einheitsmatrix sein. Nach der Konstruktion von $O(3)$ als $SO(3) + I \cdot SO(3)$ ergibt jede Darstellung der reinen Rotationsgruppe zwei Darstellungen der vollen Rotations-Reflektions-Gruppe; statt nur einer Darstellung $D^{(l)}$ gibt es dann die Darstellungen $D^{(l+)}$ und $D^{(l-)}$:

$$\begin{aligned} D^{(l+)}(\hat{I}\hat{R}_{\vec{n},\alpha}) &= D^{(l+)}(\hat{R}_{\vec{n},\alpha}) \\ D^{(l-)}(\hat{I}\hat{R}_{\vec{n},\alpha}) &= -D^{(l-)}(\hat{R}_{\vec{n},\alpha}) \end{aligned} \quad (3.3.40)$$

Die Darstellung $D^{(l+)}$ bezeichnet man als Darstellung mit *positiver Parität* und $D^{(l-)}$ entsprechend als Darstellung mit *negativer Parität*. Die Darstellungen der vollen $O(3)$ -Gruppe müßten streng genommen noch den Paritätsindex \pm oder g/u für "gerade" oder "ungerade" erhalten. In der Mathematik bezeichnet man die irreduziblen Darstellungen als $0^+, 0^-, 1^+, 1^-, 2^+, \dots$, während in der Physik die Schreibweise $S^g, S^u, P^g, P^u, D^g, \dots$ üblich ist. Bei der Einteilchen-Basis, den Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, ist die Parität immer:

$$\hat{I}Y_m^{(l)}(\theta, \varphi) = (-1)^l Y_m^{(l)}(\theta, \varphi) \quad (3.3.41)$$

Das bedeutet, daß die Parität in der Darstellung auf der Basis der $Y_m^{(l)}$'s für $l = 0$ gerade ist (0^+ oder S^g), für $l = 1$ ungerade ist (1^- oder P^u) und für allgemeine l 's immer $(-1)^l$ ist. **Das selbe gilt auch für die reellen Einteilchen-Orbitale.**

Koppelt man mehrere Einteilchen-Drehimpulse l_1, l_2, \dots, l_k zu einem resultierenden Drehimpuls L zusammen, so ist die Parität der erhaltenen Wellenfunktionen **nicht** $(-1)^L$, sondern das Produkt der Einzel-Paritäten:

$$P = P_1 P_2 \cdots P_k \quad (3.3.42)$$

Im Fall der Kopplung von Standard-Basisfunktionen gilt somit die Regel:

$$P_{ges.} = (-1)^{l_1} \cdot (-1)^{l_2} \cdots (-1)^{l_k} \quad (3.3.43)$$

für die Addition von Paritäten (siehe z.B. [16]). Auf diese Weise erhält man zum Beispiel auch S -Wellenfunktionen, die negative Parität haben (S^u).

3.4 Die axialen Symmetriegruppen $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$

Da das hier betrachtete Molekül im Grundzustand linear ist, sind die beiden Punktgruppen der axialen Symmetrie $D_{\infty h}$ und $C_{\infty v}$ von größter Wichtigkeit. Die axiale Symmetrie tritt einmal allein in der Gruppe $C_{\infty v}$ auf und, falls ein Inversionszentrum existiert in $D_{\infty h}$. Die $C_{\infty v}$ -Symmetrie entspricht der eines Kreiskegels, während die $D_{\infty h}$ -Symmetrie der eines Zylinders entspricht. Die Zylindergruppe $D_{\infty h}$ kann direkt durch Einbeziehung der Inversion in die $C_{\infty v}$ -Symmetrie dargestellt werden:

$$D_{\infty h} = C_{\infty v} + I \cdot C_{\infty v} = C_{\infty v} \times C_i . \quad (3.4.1)$$

Die Zylindersymmetrie $D_{\infty h}$ kann also wieder auf die $C_{\infty v}$ -Symmetrie mit separatem Einfluß der Inversion zurückgeführt werden. Zur Behandlung der axialen Symmetrie muß im wesentlichen nur die $C_{\infty v}$ -Gruppe betrachtet werden. Die Gruppe $C_{\infty v}$ selbst besteht aus der Identität, Drehungen mit beliebigem Winkel um die Prinzipal-Achse und allen Spiegelebenen, die die Prinzipal-Achse enthalten (siehe Abbildung 3.5).

3.4.1 Die Struktur von $C_{\infty v}$

Die $C_{\infty v}$ -Symmetrie entspricht zum Beispiel der eines Kreiskegels, der sich nach Konvention in z-Richtung erhebt. Jede infinitesimale Drehung führt den Körper in sich selbst über. Die Abbildung 3.5 zeigt alle Elemente der Gruppe $C_{\infty v}$. Nach

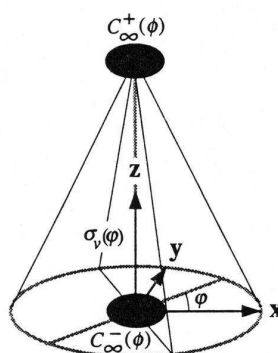


Abbildung 3.5: Die Symmetrie-Operationen der Gruppe $C_{\infty v}$

der Nomenklatur der Punktgruppen ist die Prinzipal-Achse von der Ordnung “unendlich” und wird mit $C_{\infty}(\phi)$ bezeichnet, wobei ϕ den Drehwinkel angibt. Die zu $C_{\infty}(\phi)$ inverse Drehung ist die selbe Drehung, jedoch um den negativen Winkel $C_{\infty}(\phi)^{-1} = C_{\infty}(-\phi)$. In der Literatur unterscheidet man manchmal die beiden Drehrichtungen über die Schreibweise $C_{\infty}^+(\phi) = C_{\infty}(\phi)$ und $C_{\infty}^-(\phi) = C_{\infty}(-\phi)$. Die vertikalen Spiegelebenen bezeichnet man als $\sigma_v(\phi)$ und da Spiegelungen immer zu sich selbst invers sind, gilt $\sigma_v^{-1}(\phi) = \sigma_v(\phi)$.

Die explizite Form der Drehungen, insbesondere um die z-Achse, ist hinreichend bekannt. Eine Rotation um den Winkel ϕ ist zu ihrem Inversen, der Rotation um $-\phi$, äquivalent, also bildet jede Drehung $C_\infty(\phi)$ mit ihrem Inversen $C_\infty(-\phi)$ eine (ambivalente) Klasse, wobei die Drehung $C_\infty(\pi) = C_2$ zu sich selbst invers ist und somit eine Klasse für sich bildet. Die Spiegelebenen können als konjugierte Transformationen (2.1.2) durch Drehung der xz-Ebene $\sigma_v(0)$ um die z-Achse mit dem Winkel φ nach:

$$\hat{\sigma}_v(\varphi) = \hat{C}_\infty(\varphi)\hat{\sigma}_v(0)\hat{C}_\infty^{-1}(\varphi) = \hat{C}_z(\varphi)\hat{\sigma}_{xz}\hat{C}_z(-\varphi) \quad (3.4.2)$$

konstruiert werden und sind damit alle in der selben Klasse.

Die Gruppe $C_{\infty v}$ ist eine einparametrische gemischt-kontinuierliche Gruppe, deren Gruppenmanigfaltigkeit aus zwei getrennten, kompakten Bereichen besteht. Dies kommt daher, daß $C_{\infty v}$ aus der Gruppe der zweidimensionalen Drehungen der Punkte in einer Ebene (xy-Ebene) $SO(2)$ und der Nebenklasse mit dem Element $\sigma_v(0) = \sigma_{xz}$ besteht. Die Untergruppe der reinen Drehungen um eine Achse C_∞ ist abelsch und eine invariante Untergruppe von $C_{\infty v}$, weshalb die Gruppe als **semidirektes Produkt**:

$$C_{\infty v} = C_\infty + \sigma_v \cdot C_\infty = C_\infty \wedge C_S \quad (3.4.3)$$

geschrieben werden kann, wobei C_s aus der Identität und einer (vertikalen) Spiegelebene $\sigma_v(0)$ besteht. Die so vergrößerte Gruppe ist nun auch nicht mehr abelsch und ihre Struktur entspricht genau der von $O(2)$, der Gruppe aller orthogonalen Transformationen in zwei Dimensionen. Die Gruppe $O(2)$ besteht dabei aus der invarianten Untergruppe $SO(2)$ aller eigentlichen Transformationen mit Determinante $+1$, den Drehungen und den uneigentlichen Transformationen mit Determinante -1 , den Spiegelungen. Die uneigentlichen Transformationen erhält man dabei als Nebenklasse der Untergruppe $SO(2)$ mit einer uneigentlichen Transformation, wie der Matrix für die Spiegelung an der xz-Ebene. Die beiden Gruppen $C_{\infty v}$ und $O(2)$ sind somit isomorph (sogar identisch):

$$O(2) = SO(2) + \sigma_{xz} \cdot SO(2) = SO(2) \wedge C_S \approx C_{\infty v} . \quad (3.4.4)$$

Die Gruppe besteht aus folgenden Elementen:

- Identität: E
- Drehungen: $C_\infty(\phi)$, $C_\infty(-\phi)$, $C_\infty(\phi = \pi) = C_2$ mit $0 < \phi < \pi$
- vertikale Spiegelebenen: $\sigma_v(\varphi)$ mit $-\pi \leq \varphi < \pi$ und $\sigma_v(\varphi \pm \pi) = \sigma_v(\varphi)$.

Diese Parametrisierung der Drehungen ist äquivalent mit einem Bereich $-\pi < \phi < \pi$ oder $0 < \phi < 2\pi$ für den Drehwinkel ϕ und ohne Unterscheidung zwischen $C_\infty(\phi)$, $C_\infty(-\phi)$ und C_2 , denn Drehungen um Winkel $\pi < \alpha \leq 2\pi$ können immer

auch als Drehungen um den Winkel $-(2\pi - \alpha)$ angesehen werden. Die obige Aufteilung ist jedoch systematischer und geht mehr auf die Klassenstruktur der Gruppe ein. Die Unterscheidung der sonstigen Drehungen von C_2 liegt darin begründet, daß zu den beiden Drehungen $C_\infty(\phi)$ und $C_\infty(-\phi)$ einer Klasse die **beiden** Spiegelebenen $\sigma_v(\phi)$ und $\sigma_v(-\phi)$ gehören, während C_2 zu sich selbst invers ist und nur die eine Ebene $\sigma_v(\pi/2) = \sigma_{yz}$ erzeugt. Man erkennt daraus, daß genausoviele Spiegelebenen, wie Drehungen existieren.

Die Gruppenmanigfaltigkeit besteht aus zwei getrennten Bereichen des Volumens 2π , wobei der erste Bereich zu den Drehungen und der Identität gehört, die durch stetige Variation des Parameters ϕ in diesem Bereich erreichbar ist ($E = C_\infty(\phi = 0)$). Der andere Bereich des Parameters φ enthält nur die Spiegelungen, wobei es zu jeder Drehung eine Spiegelung gibt und das **Gruppenvolumen** somit 4π ist. Das **invariante Maß** für die Gruppenintegration lautet einfach $d\phi$ bzw. $d\varphi$. Die Summation über alle Gruppenelemente lautet also:

$$\sum_{R \in C_{\infty v}} f(R) = \int_{-\pi}^{\pi} d\phi f(C_\infty(\phi)) + \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi f(\sigma_v(\varphi)), \quad (3.4.5)$$

wobei die Integration auch über den Bereich $[0, \dots, 2\pi]$ ausgeführt werden kann.

Nach der Konvention legt man die Prinzipalachse in z-Richtung. Die Koordinaten-Transformationsgleichungen der Lie-Untergruppe der reinen Drehungen lauten dann:

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \phi - y \sin \phi \\ y' &= x \sin \phi + y \cos \phi \end{aligned}, \quad (3.4.6)$$

was auf den infinitesimalen Operator:

$$\hat{I}_\phi = i \cdot \hat{J}_\rho = \frac{i}{\hbar} \hat{L}_z = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.4.7)$$

führt, der bereits im Beispiel zu $SO(2)$ in (2.5.45) - (2.5.47) behandelt wurde. Dieser Operator entspricht dem für die z-Projektion des Drehimpulses \hat{J}_z der Rotations-Reflektionsgruppe $SO(3)$ aus Abschnitt (3.3.1). Anschaulich gesehen, ist in $SO(2)$ von der vollen Kugelsymmetrie $SO(3)$ mit $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$, nur die Zylinder-Symmetrie mit \hat{J}_z übriggeblieben. In Zylinderkoordinaten, sowie in Kugelkoordinaten lautet dieser Operator:

$$\hat{J}_z = \frac{1}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} = -i \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (3.4.8)$$

wobei ϕ der Azimutalwinkel ist. Der **Casimir-Operator** zur Unterscheidung der irred. Darstellungen der Untergruppe $SO(2)$ ist \hat{J}_z^2 , und er ist in **jeder** irreduziblen Darstellung von $SO(2)$ proportional zur Einheitsmatrix. Im Fall der Gruppe $C_{\infty v}$ bzw. $O(2)$ können alle irreduziblen Darstellungen, bis auf Σ^\pm durch den Eigenwert von \hat{J}_z^2 unterschieden werden. Für die beiden Σ -Darstellungen ist dieser Eigenwert jedoch Null und es muß das Verhalten unter Spiegelungen explizit betrachtet werden, um beide Darstellungen zu unterscheiden.

3.4.2 Die Koordinaten-Transformationen von $C_{\infty v}$

Bevor die Darstellungsmatrizen hergeleitet werden können, müssen die Koordinatentransformationen der Gruppe explizit bekannt sein. Alle Transformationen der Gruppe $C_{\infty v}$ beziehen sich nur auf den zweidimensionalen Unterraum der Punkte der xy -Ebene des dreidimensionalen Raumes, da die Gruppe ja zu $O(2)$ isomorph (identisch) ist.

Die Drehungen um die z -Achse sind hinreichend bekannt. Sie verändern die Koordinaten nach:

$$C_{\infty}(\phi) : \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \quad (3.4.9)$$

$$C_{\infty}(-\phi) : \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.4.10)$$

für $0 < \phi < \pi$ und:

$$E = C_{\infty}(0) : \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \quad (3.4.11)$$

sowie:

$$C_2 = C_{\infty}(\pi) = C_{\infty}(-\pi) : \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (3.4.12)$$

Für die Drehungen gilt:

$$C_{\infty}(\alpha)C_{\infty}(\beta) = C_{\infty}(\alpha + \beta) \quad \text{und} \quad C_{\infty}(0) = C_{\infty}(2\pi) = 1. \quad (3.4.13)$$

Die vertikalen Spiegelebenen müssen nach (3.4.2) konstruiert werden. Die Ausgangs-Spiegelebene $\sigma_v(\varphi = 0)$ sei hier die xz -Ebene und der Winkel der Spiegelebenen φ startet ab der x -Achse. Diese Parametrisierung stimmt mit der für endliche Punktgruppen C_{nv} überein, wobei in der Literatur der Winkel φ der Spiegelebenen auch manchmal an der y -Achse startet. Es ist:

$$\sigma_v(0) = \sigma_{xz} : \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.4.14)$$

und damit (siehe (3.4.2)):

$$\sigma_v(\varphi) = \hat{C}_{\infty}(\varphi)\hat{\sigma}_v(0)\hat{C}_{\infty}(-\varphi) : \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 2\phi & \sin 2\phi & 0 \\ \sin 2\phi & -\cos 2\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.4.15)$$

für $-\pi \leq \varphi < \pi$. Die Spiegelebenen besitzen die Eigenschaft:

$$\sigma_v(\varphi) = \sigma_v(\varphi \pm \pi) . \quad (3.4.16)$$

Zur einparametrischen Lie-Untergruppe C_∞ der reinen Drehungen kann aus den Koordinaten-Transformationen die totale Änderung einer beliebigen Funktion bei einer Drehung bestimmt werden. Diese Änderung ist nach der Theorie der Lie-Gruppen durch den infinitesimalen Operator der Transformation bestimmt. Dieser Operator ist mit dem der Gruppe $SO(2)$ identisch und wurde in (3.4.8) bereits angegeben.

3.4.3 Die irreduziblen Darstellungen von $C_{\infty v}$

Es sind nun alle Koordinaten-Transformationen R von $C_{\infty v}$ bekannt und damit können die irreduziblen Darstellungen mit Hilfe von (2.3.9) bereits hergeleitet werden. Diese Konstruktion will ich hier jedoch über (2.5.56) als lineare Darstellung einer Lie-Gruppe über die Matrix-Exponentialfunktion aus den Generatoren der Darstellung (2.3.57) konstruieren. Die Generatoren sind die Matrix-Darstellungen der infinitesimalen Operatoren der Lie-Gruppe in der für die Darstellung gewählten Basis. Hier gibt es nur einen solchen Operator, nämlich:

$$\hat{J}_z = \frac{1}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i \frac{\partial}{\partial \phi} . \quad (3.4.17)$$

Daraus erhält man die lineare Darstellung der einparametrischen Lie-Untergruppe $SO(2)$ von $C_{\infty v}$ in der gewählten Basis. Die Matrizen der Reflektionen in dieser Basis erhält man auch über die Methoden für endliche Gruppen (2.3.9) aus den obigen Koordinaten-Transformationen. Diese Methode läßt sich hier für alle Gruppenelemente durchführen, aber der Zusammenhang zu den reellen Orbitalen wird anders klarer.

Zuerst sollen die **eindimensionalen** und damit automatisch irreduziblen Darstellungen von $C_{\infty v}$ betrachtet werden. Diese besitzen nur eine Basisfunktion ψ und die Darstellungsmatrizen stimmen mit den Charakteren überein. Die "Matrix" der Identität ist die Dimension der Darstellung, nämlich 1:

$$\hat{E}\psi = \psi : \quad D(E) = \chi(E) = 1 . \quad (3.4.18)$$

Weiter zu den Drehungen, die mit ihrem Inversen in einer Klasse sind und deren Charaktere (auch Matrizen) den selben Wert haben:

$$\hat{C}_\infty(\phi)\psi = \hat{C}_\infty(-\phi)\psi = c(\phi)\psi ,$$

und deren Winkel sich bei Hintereinanderausführung addieren:

$$\hat{C}_\infty(\alpha)\hat{C}_\infty(\beta)\psi = c(\alpha)c(\beta)\psi = \hat{C}_\infty(\alpha + \beta)\psi = c(\alpha + \beta)\psi .$$

Aus den obigen Eigenschaften folgt:

$$\hat{C}_\infty(\phi)\hat{C}_\infty(-\phi)\psi = \psi = c(\phi)c(\phi)\psi = c(2\phi)\psi ,$$

also:

$$c(2\phi) = c(0) = 1 ,$$

was mit $c(\phi) = 1$ identisch ist. Es gilt also:

$$\hat{C}_\infty(\phi)\psi = \psi : \quad D(C_\infty(\phi)) = \chi(C_\infty(\phi)) = 1 . \quad (3.4.19)$$

Zuletzt folgen die möglichen ‘‘Matrizen’’ der Spiegelebenen:

$$\sigma_v(\varphi)\psi = s(\varphi)\psi$$

aus der Eigenschaft, daß jede Spiegelebene zu sich selbst invers ist:

$$\sigma_v(\varphi)\sigma_v(\varphi)\psi = s^2(\varphi)\psi = \hat{E}\psi = \psi ,$$

zu $s = \pm 1$. Mit:

$$\sigma_v(\varphi)\psi = D(\sigma_v(\varphi))\psi : \quad D(\sigma_v(\varphi)) = \chi(\sigma_v(\varphi)) = \pm 1 \quad (3.4.20)$$

sind nun die Darstellung der zwei möglichen eindimensionalen irreduziblen Darstellungen bestimmt, die traditionell mit Σ^\pm bezeichnet werden. Die **eindimensionalen Darstellungen** lauten:

$$D^{\Sigma^+}(E) = 1, \quad D^{\Sigma^+}(C_\infty(\phi)) = 1, \quad D^{\Sigma^+}(\sigma_v(\varphi)) = 1 \quad (3.4.21)$$

$$D^{\Sigma^-}(E) = 1, \quad D^{\Sigma^-}(C_\infty(\phi)) = 1, \quad D^{\Sigma^-}(\sigma_v(\varphi)) = -1 . \quad (3.4.22)$$

Bei diesen beiden irreduziblen Darstellungen handelt es sich bei Σ^+ um die total symmetrische Darstellung und bei Σ^- um die antisymmetrische Darstellung, welche in jeder endlichen Gruppe ab der Ordnung 2 vorkommen. Zur Darstellung Σ^+ gibt es eine ganze Reihe möglicher Basisfunktionen, denn es handelt sich um die symmetrische Darstellung auf der Basis einer invarianten Funktion. Jede Funktion, die invariant bezüglich Drehungen um die z -Achse und Spiegelungen an allen Ebenen $\sigma_v(\varphi)$ ist, bildet die Basis für Σ^+ . Dies sind alle Funktionen, die nicht vom Azimutalwinkel abhängen, wie:

$$\Sigma^+ : \quad const., x^2 + y^2, z, r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \dots , \quad (3.4.23)$$

sowie alle Kugelflächenfunktionen $Y_{l0} = \Theta_{l0}(\theta)$ mit $m = 0$. Viel schwieriger ist es, eine Basisfunktion für die antisymmetrische Darstellung Σ^- zu finden. Eine Einteilchen-Basisfunktion aus Koordinaten läßt sich nicht konstruieren. Läßt man als Basisfunktion jedoch auch Drehungen zu, so findet man, daß eine beliebige Drehung um die z -Achse R_z , sowie $\hat{J}_z(\vec{x})$ selbst eine Basis für Σ^- bildet ($\hat{\mathcal{H}}(x) =$

$\hat{\mathcal{H}}(R^{-1}x)$ oder (2.3.30)). Mit der Drehung um die z-Achse bildet auch die z-Komponente eines **Axial-Vektors** die Basis für Σ^- . Man gibt also die Drehungen um die z-Achse als Basis-Funktion von Σ^- an:

$$\Sigma^- : R_z, \hat{J}_z . \quad (3.4.24)$$

Bei den Vielteilchenfunktionen tritt die Σ^- -Symmetrie dagegen viel häufiger auf.

Die restlichen irreduziblen Darstellungen sind alle zweidimensional und ihre Anzahl ist unendlich! Die reelle (Einteilchen-) Basis dieser Darstellungen lautet:

$$(\cos(\lambda\phi), \sin(\lambda\phi)) , \quad (3.4.25)$$

wobei ϕ der Azimutalwinkel der Kugel- oder Zylinderkoordinaten ist und der Index $\lambda > 0$ die irreduzible Darstellung angibt. Jeder Faktor an beiden Basisfunktionen, der invariant bezüglich allen $C_{\infty v}$ -Operationen ist, ändert nichts an der Form der Matrizen der zugehörigen Darstellung. Invariant sind beliebige Funktionen der Zylinderkoordinaten z und r_{\perp} und der Kugelkoordinaten r und θ . Somit bilden die beiden **reellen Orbitale** (3.3.29) zu gleichem l und $|m|$ eine Basis für die **selbe** irreduzible Darstellung, wie (3.4.25). Als Einteilchen-Basis für die Gruppe $C_{\infty v}$ können also neben (3.4.25) auch die **reellen Kugelflächenfunktionen für $m > 0$** benutzt werden:

$$(Y_{l|\lambda|+}(\theta, \phi), Y_{l|\lambda|-}(\theta, \phi)) , \quad (3.4.26)$$

wobei der Winkel θ in dieser Gruppe keine Rolle spielt. Die Form dieser reellen Kugelflächenfunktionen war:

$$\begin{aligned} Y_{l|m|+} &= \frac{1}{\sqrt{2}} ((-1)^m Y_{l|m|} + Y_{l-|m|}) = \Theta_{l|m|}(\theta) \cos(\lambda\phi) \\ Y_{l|m|-} &= \frac{1}{i\sqrt{2}} ((-1)^m Y_{l|m|} - Y_{l-|m|}) = \Theta_{l|m|}(\theta) \sin(\lambda\phi) . \end{aligned} \quad (3.4.27)$$

Die Darstellungsmatrizen der Drehungen in dieser Basis erhält man, wie gesagt, aus der Matrixdarstellung des infinitesimalen Operators \hat{J}_z , dem sogenannten **Generator** der Darstellung. Für die reelle Einteilchen-Basis (3.4.25) gilt:

$$\begin{aligned} \hat{J}_z (\cos(\lambda\phi), \sin(\lambda\phi)) &= -i \frac{\partial}{\partial \phi} (\cos(\lambda\phi), \sin(\lambda\phi)) = \dots \\ &= -i\lambda (-\sin(\lambda\phi), \cos(\lambda\phi)) = \dots \\ &= (\cos(\lambda\phi), \sin(\lambda\phi)) \begin{pmatrix} 0 & -i\lambda \\ i\lambda & 0 \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (3.4.28)$$

Für die Basis reeller Kugelflächenfunktionen (3.3.32) gilt, wie gefordert, auch:

$$\hat{J}_z (Y_{l\lambda+}, Y_{l\lambda-}) = i\lambda (Y_{l\lambda-}, -Y_{l\lambda+}) = (Y_{l\lambda+}, Y_{l\lambda-}) \begin{pmatrix} 0 & -i\lambda \\ i\lambda & 0 \end{pmatrix} . \quad (3.4.29)$$

Der Generator lautet somit in beiden hier gewählten Basen:

$$\mathbf{T} = i\lambda \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} . \quad (3.4.30)$$

Die Form dieser Erzeugenden, wie der Generator auch genannt wird, bleibt für alle reellen Orbitale, ob Ein- oder Vielteilchen, gleich, und damit auch die Form der Darstellungsmatrizen, die nun nach (3.3.12) hergeleitet werden. In der Herleitung ist α der Drehwinkel um die z-Achse und \hat{J}_ρ der zugehörige z-Drehimpuls-Operator \hat{J}_z , der in der Darstellung durch seinen Generator \mathbf{T} ersetzt wird:

$$\hat{R}_z(\alpha) = \exp(-i\alpha\hat{J}_z) \longrightarrow \mathbf{D}(C_\infty(\alpha)) = \exp(-i\alpha\mathbf{T}) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-i\alpha)^k}{k!} \mathbf{T}^k . \quad (3.4.31)$$

Die obige Matrix-Exponentialfunktion muß nun ausgewertet werden, wobei alle Potenzen des Generators bekannt sein müssen. Das ist hier nicht schwer, denn es gilt:

$$\mathbf{T}^2 = (i\lambda)^2 \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^2 = \lambda^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} , \quad (3.4.32)$$

was der Matrix des Casimir-Operators \hat{J}_z^2 in der irreduziblen Darstellung $D^{(\lambda)}$ entspricht. Damit lauten die Potenzen des Generators:

$$\mathbf{T}^{2l} = \lambda^{2l} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{T}^{2l+1} = \lambda^{2l}\mathbf{T} = i\lambda^{2l+1} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.4.33)$$

für $l = 0, \dots, \infty$. Nun teilt man die Summe in (3.4.31) in gerade und ungerade Potenzen auf und benutzt die obigen Relationen, woraus:

$$\begin{aligned} \exp(i\alpha\mathbf{T}) &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-i\alpha)^{2l}}{(2l)!} \mathbf{T}^{2l} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-i\alpha)^{2m+1}}{(2m+1)!} \mathbf{T}^{2m+1} = \dots \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \frac{(\lambda\alpha)^{2l}}{(2l)!} + \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{(\lambda\alpha)^{2m+1}}{(2m+1)!} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cos(\lambda\alpha) + \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \sin(\lambda\alpha) = \dots \\ &= \begin{pmatrix} \cos(\lambda\alpha) & -\sin(\lambda\alpha) \\ \sin(\lambda\alpha) & \cos(\lambda\alpha) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.4.34)$$

folgt. Insgesamt gilt also:

$$\mathbf{D}^{(\lambda)}(C_\infty(\alpha)) = \exp(-i\alpha\mathbf{T}) = \begin{pmatrix} \cos(\lambda\alpha) & -\sin(\lambda\alpha) \\ \sin(\lambda\alpha) & \cos(\lambda\alpha) \end{pmatrix} . \quad (3.4.35)$$

In der Menge der Drehungen ist auch die Identität bei $\alpha = 0$ enthalten. Ansonsten erkennt man, daß dies die inverse Matrix der Koordinatentransformation

ist, was wegen der Verbindung (2.3.6) zwischen Koordinaten-Transformation und Operator-Wirkung klar ist. Die Funktion x transformiert also unterschiedlich, je nachdem, ob sie Koordinate oder Wellenfunktion ist!

Nun zur Darstellung der Spiegelebenen $\sigma_v(\beta)$. Diese Matrix soll nach (2.3.9) bestimmt werden. Ausgangspunkt ist wieder die Spiegelung an der xz -Ebene als $\hat{\sigma}_v(0)$, wobei diese auf den Azimutalwinkel wie eine Inversion wirkt:

$$\sigma_v(0) : \phi \rightarrow -\phi . \quad (3.4.36)$$

Der Operator, der auf Funktionen wirkt, hat die selbe Wirkung, da die Spiegelebene zu sich selbst invers ist:

$$\hat{\sigma}_v(0)f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi) . \quad (3.4.37)$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_v(0) (\cos(\lambda\phi), \sin(\lambda\phi)) &= (\cos(\lambda\phi), -\sin(\lambda\phi)) = \dots \\ &= (\cos(\lambda\phi), \sin(\lambda\phi)) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.4.38)$$

sowie:

$$\hat{\sigma}_v(0) (Y_{l\lambda+}, Y_{l\lambda-}) = (Y_{l\lambda+}, -Y_{l\lambda-}) , \quad (3.4.39)$$

wobei hier die Eigenschaft:

$$Y_{lm}(\theta, -\phi) = Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad (3.4.40)$$

der komplexen Kugelflächenfunktionen benutzt werden muß. In beiden Fällen erhält man die Matrix:

$$\mathbf{D}^{(\lambda)}(\sigma_v(0)) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \quad (3.4.41)$$

Die Schar der gedrehten Spiegelebenen erhält man wieder als konjugierte Transformationen:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{(\lambda)}(\sigma_v(\beta)) &= \mathbf{D}^{(\lambda)}(C_\infty(\beta))\mathbf{D}^{(\lambda)}(\sigma_v(0))\mathbf{D}^{(\lambda)}(C_\infty(-\beta)) = \dots \\ &= \begin{pmatrix} \cos(2\lambda\beta) & \sin(2\lambda\beta) \\ \sin(2\lambda\beta) & -\cos(2\lambda\beta) \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (3.4.42)$$

Nun sind auch **die zweidimensionalen Darstellungsmatrizen** bekannt:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{(\lambda)}(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}^{(\lambda)}(C_\infty(\alpha)) = \begin{pmatrix} \cos(\lambda\alpha) & -\sin(\lambda\alpha) \\ \sin(\lambda\alpha) & \cos(\lambda\alpha) \end{pmatrix}, \\ \mathbf{D}^{(\lambda)}(\sigma_v(\beta)) &= \begin{pmatrix} \cos(2\lambda\beta) & \sin(2\lambda\beta) \\ \sin(2\lambda\beta) & -\cos(2\lambda\beta) \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.4.43)$$

wobei die aufgrund der Systematik zu unterscheidenden Transformationen zu:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{(\lambda)}(C_{\infty}^+(\alpha)) &= \mathbf{D}^{(\lambda)}(C_{\infty}(\alpha)), \\ \mathbf{D}^{(\lambda)}(C_{\infty}^-(\alpha)) &= \mathbf{D}^{(\lambda)}(C_{\infty}(-\alpha)), \\ \mathbf{D}^{(\lambda)}(C_2) &= \mathbf{D}^{(\lambda)}(C_2^{\pm}) = \mathbf{D}^{(\lambda)}(C_{\infty}(\pi)) \end{aligned} \tag{3.4.44}$$

folgen. Die Parameterbereiche dieser Transformationen sind identisch zu denen der Koordinatentransformationen. Die Spuren der obigen Matrizen sind die **Charaktere** der zweidimensionalen Darstellungen:

$$\begin{aligned} \chi^{(\lambda)}(E) &= 2 \quad , \quad \chi^{(\lambda)}(C_{\infty}^{\pm}(\alpha)) = 2 \cos(\lambda\alpha), \\ \chi^{(\lambda)}(C_2) &= -2, \quad \chi^{(\lambda)}(\sigma_v(\beta)) = 0 \quad . \end{aligned} \tag{3.4.45}$$

Ihre Irreduzibilität will ich als Beispiel für die Anwendung des wichtigen Charakterkriteriums (2.2.45) unter Verwendung von (3.4.5) beweisen:

$$\begin{aligned} g &= 4\pi \stackrel{!}{=} \sum_{R \in C_{\infty v}} |\chi^{(\lambda)}(R)|^2 = \int_{-\pi}^{\pi} d\alpha |\chi^{(\lambda)}(C_{\infty}(\alpha))|^2 + \int_{-\pi}^{\pi} d\beta |\chi^{(\lambda)}(\sigma_v(\beta))|^2 = \dots \\ &= \int_{-\pi}^{\pi} d\alpha |2 \cos(\lambda\alpha)|^2 + 0 = 4 \int_{-\pi}^{\pi} d\alpha \cos^2(\lambda\alpha) = \dots \\ &= 4 \left[\frac{\alpha}{2} + \frac{1}{4\lambda} \sin(2\lambda\alpha) \right]_{\alpha=-\pi}^{\alpha=\pi} = 4\pi + \frac{2}{\lambda} \sin(2\lambda\pi) = 4\pi \quad . \end{aligned} \tag{3.4.46}$$

Dabei wurde die Tatsache benutzt, daß der Ausdruck $\sin(2\lambda\pi)$ verschwindet, da λ eine positive ganze Zahl ist, aber auch im Falle halbzahlgiger λ 's bleibt diese Aussage wahr.

Nun sind alle einwertigen irreduziblen Darstellungen der Gruppe $C_{\infty v}$ bekannt und es kann eine Charaktertabelle angegeben werden. Bevor ich das tue, muß noch die historische Namenskonvention der irreduziblen Darstellungen von $C_{\infty v}$ angegeben werden. Man benennt auch die zweidimensionalen Darstellungen mit Buchstaben analog zur Drehgruppe (S, P, D, F, ...), aber hier wählt man griechische Buchstaben (Σ^{\pm} , Π , Δ , Φ , ...). Die Namenskonvention besagt:

<i>Darst.</i>	$D^{(0+)}$	$D^{(0-)}$	$D^{(1)}$	$D^{(2)}$	$D^{(3)}$	$D^{(4)}$	$D^{(5)}$	$D^{(6)}$...
konv. Name	A_1	A_2	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	...
hist. Name	Σ^+, σ^+	Σ^-, σ^-	Π, π	Δ, δ	Φ, ϕ	Γ, γ	H, η	I, ι	...

(3.4.47)

Neben den einwertigen Darstellungen interessiert man sich auch, wie im Fall der Rotationsgruppe, für zweiwertige Darstellungen. Bei diesen Darstellungen gehören zu jedem Gruppenelement zwei Matrizen, was über **halbzahlige** Indizes

λ realisiert wird. Die zweiwertigen Darstellungen benennt man mit den Namen $E_{n-1/2}$ mit $n = 1, 2, \dots$. Die zugehörigen Basisfunktionen sind aus den üblichen Spinoren aufgebaut, die nach halbzahligen Drehimpulsen benannt werden. Um diese zweiwertigen Darstellungen identifizieren zu können, führe ich sie in der folgenden Charaktertabelle auf, aber ich gehe nicht bis ins Detail darauf ein.

In der Literatur wird oft eine komplexe Basis für die Darstellungen von $C_{\infty v}$ verwendet, aber für diese Arbeit war es von großer Wichtigkeit, die expliziten Ausdrücke für die gekoppelten reellen Vielteilchen-Wellenfunktionen zu kennen, da diese im Output der benutzten Numerik auftraten. Weiterhin haben die reellen Orbitale einige Vorteile bei der Kopplung zur Mehrteilchen-Basis. Trotzdem will ich die komplexe Basis der zweidimensionalen Darstellungen E_m hier angeben. Die häufigste Variante lautet:

$$\left(\frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} \cdot \exp(im\phi), \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} \cdot \exp(-im\phi) \right) \Rightarrow \left(Y_m^{(l)}, (-1)^m Y_{-m}^{(l)} \right), \quad (3.4.48)$$

wobei in beiden Fällen $m > 0$ vorausgesetzt ist. Die Vorzeichen rühren von dem Faktor $(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}$ in den Kugelflächenfunktionen (3.3.19) her. Die folgenden Matrizen verbinden beide Basen nach $\{\psi_{\text{reell}}\} = \{\phi_{\text{kompl}}\} \mathbf{U}$:

$$\mathbf{U}_{E_n} = \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix}, \quad \mathbf{U}_{\Sigma^-} = i, \quad \mathbf{U}_{\Sigma^+} = 1 \quad . \quad (3.4.49)$$

Die Charaktere hängen bekanntlich nicht von der Basis ab und lauten:

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}(\alpha) \dots$	C_2	$\infty\sigma_v(\beta)$		
$A_1(\Sigma^+)$	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2(\Sigma^-)$	1	1	1	-1	$R_z(\hat{J}_z)$	
$E_1(\Pi)$	2	$2 \cos \alpha$	-2	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2(\Delta)$	2	$2 \cos 2\alpha$	2	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3(\Phi)$	2	$2 \cos 3\alpha$	-2	0		
$E_4(\Gamma)$	2	$2 \cos 4\alpha$	2	0		
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots		
E_n	2	$2 \cos n\alpha$	$2(-1)^n$	0		
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots		
$E_{1/2}$	2	$2 \cos \frac{1}{2}\alpha$	0	0	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle, \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle)$	
$E_{3/2}$	2	$2 \cos \frac{3}{2}\alpha$	0	0	$(\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle, \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle)$	
$E_{5/2}$	2	$2 \cos \frac{5}{2}\alpha$	0	0		
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots		
$E_{n+1/2}$	2	$2 \cos(n + \frac{1}{2})\alpha$	0	0		
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots		

(3.4.50)

3.4.4 Die Zerlegung direkter Produkte

Nun sollen die für die Ligandenfeldtheorie wichtigen Clebsch-Gordan-Koeffizienten abgeleitet werden. Dazu muß erst die Clebsch-Gordan-Entwicklung der direkten Produkte der irreduziblen Darstellungen bekannt sein. Die in einem direkten Produkt enthaltenen Darstellungen findet man mit Hilfe der Charakterkriterien (2.2.56) und (2.2.53) aus den Charakteren der Produktdarstellungen (2.2.63). Bevor ich die komplette Clebsch-Gordan-Entwicklung angebe, will ich deren Herleitung an dem Beispiel $\Delta \times \Pi$ demonstrieren. Die Charaktere der Produktdarstellung $\Delta \times \Pi$ lauten in Kurzform:

$$\chi^{\Delta \times \Pi}(E) = 4, \chi^{\Delta \times \Pi}(C_\infty(\alpha)) = 4 \cos(2\alpha) \cos(\alpha), \chi^{\Delta \times \Pi}(\sigma_v(\beta)) = 0. \quad (3.4.51)$$

Der zusammengesetzte Charakter der Drehungen kann als Summe geschrieben werden:

$$\chi(C_\infty(\alpha)) = 4 \cos(2\alpha) \cos(\alpha) = 2 \cos(3\alpha) + 2 \cos(\alpha) \quad (3.4.52)$$

und damit folgt die Zusammensetzung der Produktdarstellung durch Vergleich mit den anderen irreduziblen Darstellungen:

	$\chi(E)$	$\chi(C_\infty(\alpha))$	$\chi(\sigma_v(\beta))$	
Φ	2	$2 \cos(3\alpha)$	0	. (3.4.53)
Π	2	$2 \cos(\alpha)$	0	
$\Delta \times \Pi$	4	$2 \cos(3\alpha) + 2 \cos(\alpha)$	0	

Also gilt:

$$D^{(2)} \times D^{(1)} = D^{(3)} \oplus D^{(1)} \iff \Delta \times \Pi = \Phi \oplus \Pi \quad (3.4.54)$$

Diese Zerlegung läßt sich für alle Produkte verschiedener zweidimensionaler Darstellungen verallgemeinern:

$$D^{(m_1)} \times D^{(m_2)} = D^{(m_1+m_2)} \oplus D^{(|m_1-m_2|)} \iff E_{m_1} \times E_{m_2} = E_{m_1+m_2} \oplus E_{|m_1-m_2|}. \quad (3.4.55)$$

Nach der selben Methode wie oben erhält man die allgemeinen Zerlegungen direkter Produkte:

$$E_{m_1} \times E_{m_2} = E_{m_1+m_2} \oplus E_{|m_1-m_2|} \quad (3.4.56)$$

$$E_m \times E_m = \Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus E_{2m} \quad (3.4.57)$$

$$E_m \times \Sigma^- = E_m \quad (3.4.58)$$

$$E_m \times \Sigma^+ = E_m \quad (3.4.59)$$

$$\Sigma^- \times \Sigma^- = \Sigma^+ \quad (3.4.60)$$

$$\Sigma^+ \times \Sigma^- = \Sigma^- \quad (3.4.61)$$

$$\Sigma^+ \times \Sigma^+ = \Sigma^+ \quad (3.4.62)$$

Für die Clebsch-Gordan-Zerlegung gilt außerdem:

$$D^{(a)} \times D^{(b)} = D^{(b)} \times D^{(a)} . \tag{3.4.63}$$

An diesen Zerlegungen erkennt man, daß $C_{\infty v}$ eine **einfach reduzible Gruppe** ist. Ich will noch eine Tabelle einiger wichtiger direkter Produkte in der historischen Notation angeben, damit keine ständigen Übersetzungen nötig werden:

$C_{\infty v}$	Σ^+	Σ^-	Π	Δ	Φ	Γ	(3.4.64)
Σ^+	Σ^+	Σ^-	Π	Δ	Φ	Γ	
Σ^-		Σ^+	Π	Δ	Φ	Γ	
Π			$\Sigma^+ \oplus \{\Sigma^-\} \oplus \Delta$	$\Pi \oplus \Phi$	$\Delta \oplus \Gamma$	$\Phi \oplus H$	
Δ				$\Sigma^+ \oplus \{\Sigma^-\} \oplus \Gamma$	$\Pi \oplus H$	$\Delta \oplus I$	

Zu den direkten Produkten vom Typ $E_m \times E_m$ ist noch zu erklären, daß eine geschweifte Klammer um eine Darstellung ($\{\Sigma^-\}$) angibt, daß dies die antisymmetrische Darstellung aus Abschnitt 2.4.2 ist, welche im direkten Quadrat nicht vorkommt.

Nun sind die Zerlegungen aller direkten Produkte bekannt und es geht um die explizite Konstruktion der Darstellungen des Produktes. Vergleicht man die Clebsch-Gordan-Entwicklung für $m_i > 0$ (3.4.55) mit der für die volle Drehgruppe $SO(3)$ (3.3.27):

$$D^{(j_1)} \times D^{(j_2)} = D^{(j_1+j_2)} \oplus D^{(j_1+j_2-1)} \oplus \dots \oplus D^{(|j_1-j_2|+1)} \oplus D^{(|j_1-j_2|)} , \tag{3.4.65}$$

so fällt auf, daß in (3.4.55) nur die beiden Extrem-Fälle der direkten Addition und Subtraktion des z-Drehimpulses auftreten und keine Zwischenwerte. Das liegt daran, daß nur eine Drehachse vorhanden ist und die beiden Drehimpulsvektoren sich nicht im dreidimensionalen Raum aller drei Drehachsen aufhalten können, um einen spitzen Winkel zueinander zu haben, sondern nur entweder zueinander oder gegeneinander stehen können. Das hat Auswirkungen auf die Kopplung der Basisfunktionen und damit auf die Clebsch-Gordan-Koeffizienten! Man kann nicht einfach die selben CG-Koeffizienten der Gruppe $O(3)$ auch für die Untergruppe $O(2) = C_{\infty v}$ verwenden, da für $O(2)$ weniger Basisfunktionen vorhanden sind und damit auch weniger Darstellungen im Produkt auftauchen. Man müßte die üblichen CG-Koeffizienten einmal neu normieren und außerdem alle direkten Produkte mit der Darstellung Σ^- neu herleiten. Da es nicht schwer ist, die Clebsch-Gordan-Koeffizienten der Gruppe $C_{\infty v}$ in reeller Darstellung direkt herzuleiten, habe ich mich dafür entschieden.

Die Herleitung dieser CG's insbesondere in der reellen Basis konnte nicht in der Literatur gefunden werden. Zumindest für numerische Betrachtungen linearer Moleküle stellen die CG's einen großen Gebrauchswert dar. Die Gewinnung der Matrix der CG's läuft über die bekannte Formel (2.4.40) in Matrix-Form, wobei der Index τ_λ zur Unterscheidung mehrmals vorkommender Darstellungen wegfällt,

da $\mathbf{C}_{\infty\nu}$ eine einfach reduzierbare Gruppe ist. Die CG-Zerlegung lautet in Matrix-Form:

$$\mathbf{C}^\dagger(\mu, \nu)(D^{(\mu)}(R) \times D^{(\nu)}(R))\mathbf{C}(\mu, \nu) = \begin{pmatrix} \boxed{D^{(\alpha)}(R)} & & & & 0 \\ & \boxed{D^{(\beta)}(R)} & & & \\ & & \ddots & & \\ 0 & & & & \boxed{D^{(\gamma)}(R)} \end{pmatrix}, \quad (3.4.66)$$

wobei die Clebsch-Gordan-Koeffizienten die Matrix $\mathbf{C}(\mu, \nu)$ bilden. Die Basis $\{\Psi\}$ der im Kronecker-Produkt enthaltenen irreduziblen Darstellungen folgt in Matrix-Form nach (2.4.46):

$$(\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)}, \dots, \Psi^{(z)}) = (\psi^{(\mu)} \times \phi^{(\nu)})\mathbf{C}(\mu, \nu) \quad (3.4.67)$$

mit:

$$\{\mathbf{C}(\mu, \nu)\}_{j,l,s}^{(\lambda)} = (\mu j, \nu l | \lambda s) = \left(\begin{array}{cc|c} \mu & \nu & \lambda \\ j & l & s \end{array} \right), \quad (3.4.68)$$

wobei der Index (λ) den Block zur Darstellung $D^{(\lambda)}$ in der Matrix (3.4.66) angibt. Ich werde die CG's nicht einzeln angeben, sondern in anschaulicher Matrix-Form. Zur Herleitung der CG's in reeller Darstellung betrachte ich vier wichtige Typen von Produkten, deren reduzierbare Darstellung ich explizit reduzieren werde. Um die Notation zu verdeutlichen, "zerlege" ich die Darstellungen aus Produkten von nur eindimensionalen Darstellungen, wobei der Zeilenvektor der Basisfunktionen in Klammern hinter dem Symbol der Darstellung steht.

$$\begin{aligned} \Sigma^-(\psi) \times \Sigma^-(\phi) &= \Sigma^+(\Psi = \psi \cdot \phi) \Leftrightarrow \mathbf{C}(\Sigma^-, \Sigma^-) = 1 \\ \Sigma^+(\psi) \times \Sigma^-(\phi) &= \Sigma^-(\Psi = \psi \cdot \phi) \Leftrightarrow \mathbf{C}(\Sigma^+, \Sigma^-) = 1 \\ \Sigma^-(\psi) \times \Sigma^+(\phi) &= \Sigma^-(\Psi = \psi \cdot \phi) \Leftrightarrow \mathbf{C}(\Sigma^-, \Sigma^+) = 1 \\ \Sigma^+(\psi) \times \Sigma^+(\phi) &= \Sigma^+(\Psi = \psi \cdot \phi) \Leftrightarrow \mathbf{C}(\Sigma^+, \Sigma^+) = 1 \end{aligned} \quad (3.4.69)$$

Alle vier der obigen Clebsch-Gordan-"Matrizen" bestehen nur aus einer Eins. Bei verschiedenen Darstellungen braucht die Reihenfolge des Produktes nicht beachtet werden, denn es wird die **Phasenkonvention**:

$$\left(\begin{array}{cc|c} \mu & \nu & \lambda \\ j & l & s \end{array} \right) = \left(\begin{array}{cc|c} \nu & \mu & \lambda \\ l & j & s \end{array} \right) \quad \text{für } \mu \neq \nu \quad (3.4.70)$$

für die Clebsch-Gordan-Koeffizienten benutzt. Die umgekehrte Reihenfolge des Kronecker-Produktes bewirkt so nur eine Umordnung der CG-Matrix. Nun werden die CG's für Kronecker-Produkte mit mindestens einer zweidimensionalen Darstellung betrachtet, die durch E_m symbolisiert wird.

Fall 1:

Zuerst betrachten wir den trivialen Fall des Produktes:

$$E_m \times \Sigma^+ = E_m \quad \text{für } m > 0$$

mit den Basen:

$$E_m(\psi_1, \psi_2); \quad \Sigma^+(\phi) .$$

Die Matrizen der Produktdarstellungen erhält man nach (2.4.9) und sie stimmen wegen (3.4.21) mit denen von E_m überein. Somit ist keine Reduktion erforderlich und die Clebsch-Gordan-Zerlegung lautet:

$$(\Psi_1, \Psi_2) = (\psi_1\phi, \psi_2\phi) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \mathbf{C}(E_m, \Sigma^+) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} . \quad (3.4.71)$$

Fall 2:

Als nächstes wird das Produkt:

$$E_m \times \Sigma^- = E_m \quad \text{für } m > 0$$

mit den Basen:

$$E_m(\psi_1, \psi_2); \quad \Sigma^-(\phi)$$

betrachtet. Die Darstellungsmatrizen der wichtigsten Gruppenelemente der Produktdarstellung (Berechnung nach (2.4.9)) lauten:

$$\mathbf{D}^{(E_m \times \Sigma^-)}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}^{(E_m \times \Sigma^-)}(C_\infty(\alpha)) = \begin{pmatrix} \cos(m\alpha) & -\sin(m\alpha) \\ \sin(m\alpha) & \cos(m\alpha) \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{D}^{(E_m \times \Sigma^-)}(\sigma_v(\beta)) = \begin{pmatrix} -\cos(2m\beta) & -\sin(2m\beta) \\ -\sin(2m\beta) & \cos(2m\beta) \end{pmatrix} .$$

Dies sind nicht ganz die Darstellungsmatrizen von E_m , da $\mathbf{D}^{(E_m \times \Sigma^-)}(\sigma_v(\beta))$ sein Vorzeichen geändert hat. Die Transformation mit folgender CG-Matrix führt diese Produkt-Darstellung wieder in die Standard-Darstellung über:

$$(\Psi_1, \Psi_2) = (\psi_1\phi, \psi_2\phi) \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \mathbf{C}(E_m, \Sigma^-) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} . \quad (3.4.72)$$

Will man diese CG's mit denen der komplexen Basis vergleichen, so muß man den Phasenfaktor i zwischen der reellen und komplexen Basisfunktion von Σ^- beachten (siehe (3.4.49)).

Fall 3:

Nun wird das kompliziertere Produkt:

$$E_m \times E_{m'} = E_{|m-m'|} \oplus E_{m+m'} \quad \text{mit ganzzahligen } m, m' > 0 \text{ und } m \neq m'$$

mit den Basen:

$$E_m(\psi_1, \psi_2); \quad E_{m'}(\phi_1, \phi_2)$$

betrachtet. Die Herleitung erfolgt zunächst unter der **Annahme** $m > m'$. Um die CG-Matrix zu erhalten, werden wir hier einen anderen Weg gehen. Wir wählen explizit die Basis der Faktor-Darstellungen als:

$$E_m(\psi_1 = \cos(m\psi), \psi_2 = \sin(m\psi)); \quad E_{m'}(\phi_1 = \cos(m'\phi), \phi_2 = \sin(m'\phi))$$

und benutzen die Eigenschaften der Produkte Trigonometrischer Funktionen, um die Produkt-Basis:

$$(\cos(m\psi) \cos(m'\phi), \cos(m\psi) \sin(m'\phi), \sin(m\psi) \cos(m'\phi), \sin(m\psi) \sin(m'\phi))$$

auf die Form:

$$\frac{1}{2} (\cos(m\psi - m'\phi) + \cos(m\psi + m'\phi), -\sin(m\psi - m'\phi) + \sin(m\psi + m'\phi), \dots, \sin(m\psi - m'\phi) + \sin(m\psi + m'\phi), \cos(m\psi - m'\phi) - \cos(m\psi + m'\phi))$$

zu bringen. Diese Form hat auch die Basis aus reellen Orbitalen (3.4.27), wobei dort noch ein von θ abhängiger Faktor an den obigen Basisfunktionen hängt, der jedoch an der Symmetrie und der Herleitung nichts ändert. In der obigen Form der Produkt-Basis kann man die Basis-Funktionen der reduzierten Darstellungen $E_{m-m'}$ und $E_{m+m'}$ als:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1^\mp, \Psi_2^\mp) := \frac{1}{\sqrt{2}} (\cos(m\psi \mp m'\phi), \sin(m\psi \mp m'\phi))$$

erahnen. Die Matrix, die den Zusammenhang zwischen der obigen Produkt-Basis und diesen Basis-Funktionen herstellt, ist schon die gesuchte Clebsch-Gordan-Matrix:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1^-, \Psi_2^-, \Psi_1^+, \Psi_2^+) = \dots \\ & = \frac{1}{2} (\Psi_1^+ + \Psi_1^-, \Psi_2^+ - \Psi_2^-, \Psi_2^+ + \Psi_2^-, \Psi_1^- - \Psi_1^+) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Zum Beweis der Richtigkeit führt man die explizite Ähnlichkeitstransformation durch, die die Matrix als CG-Matrix über (3.4.66) identifiziert. Diesen Beweis

will ich angeben, da die gesamte Arbeit auf der Richtigkeit dieser CG's aufbaut. Die Produkt-Darstellung ist vierdimensional und ihre Matrizen lauten:

$$\mathbf{D}^{(k \times l)}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}^{(k \times l)}(C_\infty(\alpha)) = \begin{pmatrix} cc' & -cs' & -sc' & ss' \\ cs' & cc' & -ss' & -sc' \\ sc' & -ss' & cc' & -cs' \\ ss' & sc' & cs' & cc' \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{D}^{(k \times l)}(\sigma_v(\beta)) = \begin{pmatrix} CC' & CS' & SC' & SS' \\ CS' & -CC' & SS' & -SC' \\ SC' & SS' & -CC' & -CS' \\ SS' & -SC' & -CS' & CC' \end{pmatrix},$$

wobei die Definitionen:

$$\begin{aligned} c &:= \cos(m\alpha) & s &:= \sin(m\alpha) & c' &:= \cos(m'\alpha) & s' &:= \sin(m'\alpha) \\ C &:= \cos(2m\beta) & S &:= \sin(2m\beta) & C' &:= \cos(2m'\beta) & S' &:= \sin(2m'\beta) \end{aligned}$$

gemacht wurden. Nun transformiere ich diese drei Matrizen nach:

$$\mathbf{C}^\dagger(E_k, E_l) \mathbf{D}^{(k \times l)}(R) \mathbf{C}(E_k, E_l) \quad \text{mit} \quad \mathbf{C}(E_k, E_l) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix},$$

um die Form (3.4.66) zu erreichen. Mit den Definitionen:

$$\begin{aligned} cm &:= cc' + ss' = \cos((m - m')\alpha) & sm &:= sc' - cs' = \sin((m - m')\alpha) \\ cp &:= cc' - ss' = \cos((m + m')\alpha) & sp &:= cs' + sc' = \sin((m + m')\alpha) \\ CM &:= CC' + SS' = \cos(2(m - m')\beta) & SM &:= SC' - CS' = \sin(2(m - m')\beta) \\ CP &:= CC' - SS' = \cos(2(m + m')\beta) & SP &:= CS' + SC' = \sin(2(m + m')\beta) \end{aligned}$$

erhält man die Matrizen:

$$\mathbf{D}^{(k \times l)}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}^{(k \times l)}(C_\infty(\alpha)) = \begin{pmatrix} cm & -sm & 0 & 0 \\ sm & cm & 0 & 0 \\ 0 & 0 & cp & -sp \\ 0 & 0 & sp & cp \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{D}^{(k \times l)}(\sigma_v(\beta)) = \begin{pmatrix} CM & SM & 0 & 0 \\ SM & -CM & 0 & 0 \\ 0 & 0 & CP & SP \\ 0 & 0 & SP & -CP \end{pmatrix},$$

die in Blockform und somit reduziert sind, womit der Beweis erbracht ist.

Fall 4:

Zuletzt wird das Produkt:

$$E_m \times E_m = \Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus E_{2m} \quad \text{für } m > 0 \text{ und ganzzahlig}$$

mit den Basen:

$$E_m(\psi_1, \psi_2); \quad E_m(\phi_1, \phi_2)$$

betrachtet. Zur Herleitung benutzen wir die Produktmatrizen aus **Fall 3** für $m' = m$ ohne $\mathbf{D}^{(m \times m)}(E) = \mathbf{1}$, die ja unter orthogonalen Transformationen invariant sein muß. Die Produkt-Matrizen für $m' = m$ aus **Fall 3** lauten:

$$\mathbf{D}^{(m \times m)}(C_\infty(\alpha)) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + co & -si & -si & 1 - co \\ si & 1 + co & co - 1 & -si \\ si & co - 1 & 1 + co & -si \\ 1 - co & si & si & 1 + co \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{D}^{(m \times m)}(\sigma_v(\beta)) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + CO & SI & SI & 1 - CO \\ SI & -1 - CO & 1 - CO & -SI \\ SI & 1 - CO & -1 - CO & -SI \\ 1 - CO & -SI & -SI & 1 + CO \end{pmatrix},$$

wobei bereits die Ersetzungen:

$$\begin{aligned} cc' \rightarrow c^2 &= \frac{1}{2}(1 + co), \quad ss' \rightarrow s^2 = \frac{1}{2}(1 - co), \quad cs', sc' \rightarrow cs = \frac{1}{2}si \\ CC' \rightarrow C^2 &= \frac{1}{2}(1 + CO), \quad SS' \rightarrow S^2 = \frac{1}{2}(1 - CO), \quad CS', SC' \rightarrow CS = \frac{1}{2}SI \end{aligned}$$

mit:

$$\begin{aligned} co &:= \cos(2m\alpha), \quad si := \sin(2m\alpha) \\ CO &:= \cos(4m\alpha), \quad SI := \sin(4m\alpha) \end{aligned}$$

gemacht wurden. Die reduzierten Matrizen müssen:

$$\mathbf{D}'(C_\infty(\alpha)) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & co & -si \\ 0 & 0 & si & co \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}'(\sigma_v(\beta)) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & CO & SI \\ 0 & 0 & SI & -CO \end{pmatrix}$$

lauten, wobei die reduzierte Produkt-Basis die Form:

$$\left(\Psi^{(\Sigma^+)}, \Psi^{(\Sigma^-)}, \Psi_1^{(2m)}, \Psi_2^{(2m)} \right)$$

hat. Die Clebsch-Gordan-Matrix aus **Fall 3** bewirkt bereits diese Reduktion, wobei jedoch die Basisfunktion von Σ^- ein ungünstiges Vorzeichen bekommt,

weshalb die CG's für Σ^- jeweils ein anderes Vorzeichen bekommen. Die Clebsch-Gordan-Matrix für das hier vorliegende Produkt lautet:

$$\mathbf{C}(E_m, E_m) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Während im obigen Produkt die Darstellungsmatrizen identisch sind, aber nicht die Basen, kommt hier auch der Spezialfall des **direkten Quadrates**, einem Produkt einer Darstellung mit sich selbst:

$$E_m(\psi_1, \psi_2) \times E_m(\psi_1, \psi_2) = \Sigma^+ \oplus E_{2m} \quad \text{für } m > 0 \text{ und ganzzahlig}$$

vor. In diesem Fall muß die antisymmetrische Darstellung verschwinden, welche im Fall des ganzzahligen m 's Σ^- ist, wie man aus der Produkt-Tabelle (3.4.64) ablesen kann. In diesem Fall gibt es nur noch 3 anstatt 4 Basisfunktionen, da wegen der identischen Faktor-Basisfunktionen nur noch drei verschiedene Produkte aus diesen konstruiert werden können. Die Produkt-Basis wird durch folgende CG-Matrix zerlegt:

$$\left(\Psi^{(\Sigma^+)}, \Psi_1^{(2m)}, \Psi_2^{(2m)} \right) = (\psi_1^2, \psi_1\psi_2, \psi_2^2) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Es stellt sich noch die Frage nach den Clebsch-Gordan-Koeffizienten aus Fall 2 und Fall 3 für die Produkte in umgekehrter Reihenfolge:

$$\begin{aligned} \Sigma^- \times E_m &= E_m \quad \text{für } m > 0 \\ E_{m'} \times E_m &= E_{m-m'} \oplus E_{m+m'} \quad \text{für } m > m' \end{aligned}$$

Diese CG's erhält man aus der **Phasenkonvention**:

$$\left(\begin{array}{cc|c} \mu & \nu & \lambda \\ j & l & s \end{array} \right) = \left(\begin{array}{cc|c} \nu & \mu & \lambda \\ l & j & s \end{array} \right) \quad \text{für } \mu \neq \nu. \quad (3.4.73)$$

der Clebsch-Gordan-Koeffizienten, welche bereits in (3.4.70) angegeben wurde. Diese Eigenschaft ist eigentlich mehr als eine bloße Konvention, denn sie besagt, daß die Reihenfolge der Kopplung nichts am Wert der Matrixelemente ändert. Eine Zusammenfassung der gekoppelten Basisfunktionen findet man im Anhang A.1.

3.4.5 Die Gruppe $D_{\infty h}$

Nun zur Symmetrie-Gruppe $D_{\infty h}$, welche alle Operationen aus $C_{\infty v}$ und die Nebenklasse $I \cdot C_{\infty v}$ mit der Inversion I enthält. Die Zylindergruppe $D_{\infty h}$ kann direkt durch einbeziehen der Inversion in die $C_{\infty v}$ -Symmetrie als direktes Produkt konstruiert werden:

$$D_{\infty h} = C_{\infty v} + I \cdot C_{\infty v} = C_{\infty v} \times C_i . \tag{3.4.74}$$

Wie bereits gesagt, stimmt die Gruppe $C_{\infty v}$ mit der Gruppe $O(2)$ aller orthogonalen Transformationen in zwei Dimensionen überein. Die Inversion ist ein Element, welches nicht nur einen zweidimensionalen Unterraum transformiert, sondern alle drei Basisfunktionen des dreidimensionalen Raumes. Die Gruppe $D_{\infty h}$ betrifft also im Gegensatz zu $C_{\infty v} = O(2)$ alle drei Raum-Dimensionen! Durch die Darstellung der Zylindergruppe $D_{\infty h}$ als direktes Produkt, kann der Einfluß der Inversion recht separat behandelt werden. Die Eigenschaften der Transformationen und Darstellungen von $D_{\infty h}$ können nahezu getrennt auf die der Untergruppen $C_{\infty v}$ und C_i zurückgeführt werden. Die Symmetrie-Elemente von $D_{\infty h}$ entsprechen der eines Zylinders; sie sind in der Abbildung 3.6 aufgezeichnet. Die neu

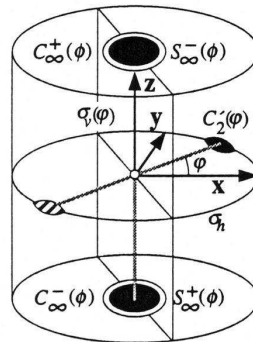


Abbildung 3.6: Die Symmetrie-Operationen der Gruppe $D_{\infty h}$

hinzugekommenen Elemente lassen sich jeweils als Produkt der Inversion mit den Elementen der invarianten Untergruppe $C_{\infty v}$ schreiben. Die Gruppe $D_{\infty h}$ besteht somit aus folgenden Elementen:

- Identität: E
- Drehungen: $C_{\infty}(\phi), C_{\infty}(-\phi), C_{\infty}(\phi = \pi) = C_2$ mit $0 < \phi < \pi$
- vertikale Spiegelebenen: $\sigma_v(\varphi)$ mit $-\pi \leq \varphi < \pi$ und $\sigma_v(\varphi \pm \pi) = \sigma_v(\varphi)$
- Inversion ($I = I \cdot E$): I
- horizontale Spiegelebene ($\sigma_h = IC_2$): σ_h

- Dreh-Spiegelungen ($S_\infty(\phi) = \sigma_h \cdot C_\infty(\phi)$): $S_\infty(\phi), S_\infty(-\phi)$ mit $0 < \phi < \pi$
- C'_2 -Achsen $C'_2(\varphi + \pi/2) = I \cdot \sigma_v(\varphi)$: $C'_2(\varphi) = C'_2(\varphi \pm \pi)$ mit $-\pi \leq \varphi < \pi$.

Die Matrizen der Koordinatentransformationen erhält man leicht aus denen von $C_{\infty v}$ und der Inversion $I = -\mathbf{1}$. Das direkte Produkt bewirkt, daß die irreduziblen Darstellungen von $D_{\infty h}$ die irred. Darstellungen von $C_{\infty v}$ mit einem Paritäts-Index g/u sind. Dieser Paritäts-Index gibt die irreduzible Darstellung der Inversionsgruppe C_i an, wobei g die symmetrische und u die anti-symmetrische Darstellung der Inversionsgruppe entspricht. Aus jeder irreduziblen Darstellung von $C_{\infty v}$ werden zwei Darstellungen in $D_{\infty h}$ - eine mit gerader und eine mit ungerader Parität. Die **Charaktertabelle** lautet:

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty(\alpha) \cdots$	$\infty\sigma_v$	I	$2S_\infty(\alpha) \cdots$	$\infty C'_2$	
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1	R_z
Π_g	2	$2 \cos \alpha$	0	2	$-2 \cos \alpha$	0	(R_x, R_y)
Δ_g	2	$2 \cos 2\alpha$	0	2	$2 \cos 2\alpha$	0	$(x^2 - y^2, xy)$
Φ_g	2	$2 \cos 3\alpha$	0	2	$-2 \cos 3\alpha$	0	
Γ_g	2	$2 \cos 4\alpha$	0	2	$2 \cos 4\alpha$	0	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
E_{ng}	2	$2 \cos n\alpha$	0	2	$2(-1)^n \cos n\alpha$	0	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
$E_{1/2g}$	2	$2 \cos \frac{1}{2}\alpha$	0	2	$2 \sin \frac{1}{2}\alpha$	0	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle, \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle)$
$E_{3/2g}$	2	$2 \cos \frac{3}{2}\alpha$	0	2	$2 \sin \frac{3}{2}\alpha$	0	$(\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle, \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle)$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1	z
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1	zR_z
Π_u	2	$2 \cos \alpha$	0	-2	$2 \cos \alpha$	0	(x, y)
Δ_u	2	$2 \cos 2\alpha$	0	-2	$-2 \cos 2\alpha$	0	$(z(x^2 - y^2), xyz)$
Φ_u	2	$2 \cos 3\alpha$	0	-2	$2 \cos 3\alpha$	0	
Γ_u	2	$2 \cos 4\alpha$	0	-2	$-2 \cos 4\alpha$	0	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
E_{nu}	2	$2 \cos n\alpha$	0	-2	$-2(-1)^n \cos n\alpha$	0	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
$E_{1/2u}$	2	$2 \cos \frac{1}{2}\alpha$	0	-2	$-2 \sin \frac{1}{2}\alpha$	0	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle, \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle)^\bullet$
$E_{3/2u}$	2	$2 \cos \frac{3}{2}\alpha$	0	-2	$-2 \sin \frac{3}{2}\alpha$	0	$(\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle, \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle)^\bullet$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	

(3.4.75)

Die Charaktertabelle mußte etwas gekürzt werden. Es fehlen die Spalten für die Elemente C_2 und σ_h , die beide eine Klasse für sich bilden. Die Charaktere dieser Elemente können jedoch leicht abgelesen werden, denn es gilt:

$$\begin{aligned} C_2 = C_\infty(\alpha = \pi) &\Leftrightarrow \chi(C_2) = \chi(C_\infty(\pi)) \\ \sigma_h = S_\infty(\alpha = 0) &\Leftrightarrow \chi(\sigma_h) = \chi(S_\infty(0)) \end{aligned} \quad (3.4.76)$$

Die Basisfunktionen der Gruppe $D_{\infty h}$ sind immer noch die Basisfunktionen von $C_{\infty v}$, wobei sie jedoch in gerade und ungerade Basen aufgeteilt werden. Die Multiplikation einer Basis mit der Basisfunktion z von Σ_u^+ verändert den Paritätsindex. Zum Beispiel bildet (x, y) die Basis für Π_u und (xz, yz) die Basis für Π_g . Ich gebe noch eine Tabelle der reellen Einteilchen-Basen an:

$D_{\infty h}$	Basen
$A_{1g}(\Sigma_g^+)$	$(Y_{00}), (Y_{20}), (Y_{40}) \dots$
$A_{2g}(\Sigma_g^-)$	$(R_z), (\hat{J}_z), \dots$
$E_{1g}(\Pi_g)$	$(xz, yz), (Y_{21+}, Y_{21-}), (Y_{41+}, Y_{41-}), \dots$
$E_{2g}(\Delta_g)$	$(x^2 - y^2, xy), (Y_{22+}, Y_{22-}), (Y_{42+}, Y_{42-}), \dots$
$E_{3g}(\Phi_g)$	$(Y_{43+}, Y_{43-}), (Y_{63+}, Y_{63-}), \dots$
$E_{4g}(\Gamma_g)$	$(Y_{44+}, Y_{44-}), (Y_{64+}, Y_{64-}), \dots$
\vdots	\vdots
$E_{\frac{1}{2}g}$	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle, \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle), (\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle, - \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle), \dots$
$E_{\frac{3}{2}g}$	$(\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle, \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle), (\frac{5}{2} \frac{3}{2}\rangle, - \frac{5}{2} - \frac{3}{2}\rangle), \dots$
\vdots	\vdots
$A_{1u}(\Sigma_u^+)$	$(z), (Y_{10}), (Y_{30}), \dots$
$A_{2u}(\Sigma_u^-)$	$(zR_z), (z\hat{J}_z), \dots$
$E_{1u}(\Pi_u)$	$(x, y), (Y_{11+}, Y_{11-}), (Y_{31+}, Y_{31-}), \dots$
$E_{2u}(\Delta_u)$	$(z(x^2 - y^2), xyz), (Y_{32+}, Y_{32-}), (Y_{52+}, Y_{52-}), \dots$
$E_{3u}(\Phi_u)$	$(Y_{33+}, Y_{33-}), (Y_{53+}, Y_{53-}), \dots$
$E_{4u}(\Gamma_u)$	$(Y_{54+}, Y_{54-}), (Y_{74+}, Y_{74-}), \dots$
\vdots	\vdots
$E_{\frac{1}{2}u}$	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle, \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle)^\bullet, (\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle, - \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle)^\bullet, \dots$
$E_{\frac{3}{2}u}$	$(\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle, \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle)^\bullet, (\frac{5}{2} \frac{3}{2}\rangle, - \frac{5}{2} - \frac{3}{2}\rangle)^\bullet, \dots$
\vdots	\vdots

Die Basis-Spinoren der halbzahligen j 's werden als komplex angesehen, aber man könnte auch reelle Spinoren benutzen, was jedoch nicht nötig ist, da die ganzzahligen Darstellungen und die Spins zunächst getrennt gekoppelt werden. Soll eine explizite Spin-Bahn-Kopplung der Basis durchgeführt werden, so ist es mit

Hilfe der Formel (2.4.48) problemlos möglich, auch reelle mit komplexen Basen zu koppeln. Die Spinoren $|j/2 \ m/2\rangle^\bullet$ sind die sogenannten **ungeraden Spinoren**, also Spinoren mit ungerader Parität. Diese Spinoren müssen speziell konstruiert werden und wurden nur aufgrund der Vollständigkeit angegeben, da Spinoren üblicherweise **gerade** sind.

Zuletzt noch zum **Kronecker-Produkt** der irreduziblen Darstellungen der Gruppe $D_{\infty h}$. Die Clebsch-Gordan-Entwicklung der irred. Darst. entspricht der von $C_{\infty v}$, wobei der Paritätsindex getrennt abgerechnet wird. Es gelten also die Zerlegungen (3.4.56) bis (3.4.63), jedoch mit den zusätzlichen Regeln:

$$g \times g = u \times u = g, \quad g \times u = u \times g = u \quad (3.4.78)$$

für die Paritätsindizes der Darstellungen. Die selbe Regel wird auch bei der expliziten Zerlegung einer Produktdarstellung mit Clebsch-Gordan-Koeffizienten angewendet. Man koppelt die Darstellungen mit den CG's (3.4.73) bis (A.1.5) der Gruppe $C_{\infty v}$ und bestimmt dann die Paritätsindizes nach (3.4.78).

3.5 Reduktion von Symmetrien

In diesem Abschnitt wird das Problem der Symmetriereduktion behandelt, also der Verringerung der Symmetrie zu der einer Untergruppe \mathcal{H} der ursprünglichen Symmetriegruppe \mathcal{G} . Bei diesem Vorgang sollen die irreduziblen Darstellungen der Ausgangsgruppe \mathcal{G} beobachtet werden, denn sie sind nicht unbedingt auch irreduzible Darstellungen der Untergruppe \mathcal{H} . Beim Übergang zu einer Untergruppe fehlen Elemente, also Symmetrie-Transformationen, die vorher bestimmte Basisfunktionen miteinander verbunden haben, und bei deren Abwesenheit die ursprünglich irreduzible Darstellung von \mathcal{G} nun eine reduzierbare Darstellung der Untergruppe \mathcal{H} geworden ist! Man stellt dann sogenannte **Verzweigungsregeln** auf, die angeben, in welche Darstellungen sich die irreduziblen Darstellungen der höheren Symmetriegruppe \mathcal{G} aufspalten. Ich betrachte hier die Verzweigungsregeln für folgende Symmetrien:

$$\begin{aligned} O(3) &\rightarrow D_{\infty h} \\ O(3) &\rightarrow C_{\infty v} \\ D_{\infty h} &\rightarrow C_{\infty v} \\ D_{\infty h} &\rightarrow D_{2h} \quad . \\ C_{\infty v} &\rightarrow C_{2v} \\ D_{\infty h} &\rightarrow C_{2v} \\ D_{\infty h} &\rightarrow C'_{2v} \end{aligned}$$

Diese Verzweigungsregeln werden für Theorie und Numerik gebraucht.

3.5.1 Die Verzweigungsregeln für $O(3)$ nach $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$

Da die Molekülorbitale aus atomaren Orbitalen aufgebaut werden, was man als **LCAO-Näherung** bezeichnet, ist es wichtig zu wissen, wie die irreduziblen Darstellungen der Rotations-Reflektions-Gruppe $O(3)$ im Falle geringerer Symmetrie aufspalten. Die erste Symmetrieverminderung soll die Reduktion von Kugel- auf Zylindersymmetrie $D_{\infty h}$ sein:

$$O(3) \supset D_{\infty h} . \tag{3.5.1}$$

Aus der Schreibweise:

$$\chi^{(j)}(\alpha) = \sum_{m=-j}^j e^{-im\alpha} = \begin{cases} 1 + \sum_{m=1}^j 2 \cos(m\alpha) & \text{für ganze } j \\ \sum_{m=1/2}^j 2 \cos(m\alpha) & \text{für halbe } j \end{cases} \tag{3.5.2}$$

der Charaktere der Drehungen (3.3.25) kann man die Aufspaltung durch Vergleich mit den Charakteren $\chi^{(\lambda)}(C_{\infty}(\alpha)) = 2 \cos(\lambda\alpha)$ der Drehungen der $D_{\infty h}$ -Darstellungen (3.4.75) sofort erkennen, sie lautet für **ganze l's**:

$$D^{(l\pm)} = \begin{cases} \Sigma_{g/u}^+ \oplus \Pi_{g/u} \oplus \Delta_{g/u} \oplus \cdots \oplus E_{l\ g/u} & \text{für } \hat{\sigma}_v \Psi_{L0} = \Psi_{L0} \\ \Sigma_{g/u}^- \oplus \Pi_{g/u} \oplus \Delta_{g/u} \oplus \cdots \oplus E_{l\ g/u} & \text{für } \hat{\sigma}_v \Psi_{L0} = -\Psi_{L0} \end{cases} \tag{3.5.3}$$

und für **halbzahlige j's**:

$$D^{(j\pm)} = E_{1/2\ g/u} \oplus E_{3/2\ g/u} \oplus \cdots \oplus E_{j\ g/u} . \quad (3.5.4)$$

Ob die Basisfunktion Ψ_{l_0} der Zerlegung (3.5.3) die Darstellung Σ^+ oder Σ^- erzeugt, hängt vom Ergebnis von:

$$\hat{\sigma}_v \Psi_{L_0} = \hat{C}_2 \hat{I} \Psi_{L_0} = (-1)^P \hat{C}_2 \Psi_{L_0} = (-1)^P (-1)^L \Psi_{L_0} \quad (3.5.5)$$

ab. Natürlich gilt für Einteilchen-Basen immer das “+”, da $(-1)^P = (-1)^L$ gilt, aber für mehrere Teilchen stimmt das nicht unbedingt (siehe Abschnitt 3.3.5). Die Parität der $O(3)$ -Darstellung wird direkt für alle $D_{\infty h}$ -Darstellungen übernommen. Welche Parität die jeweilige Darstellung von $O(3)$ hatte, hängt von der Paritätsregel (3.3.43) ab. Hier ist noch eine Tabelle für die explizite Aufspaltung einiger Darstellungen mit Zugehörigkeit ihrer Basisfunktionen:

$D^{(j\pm)}$	enthaltene irred. Darst. von $D_{\infty h}$
$S^{g/u}$	$\Sigma_{g/u}^{+/-}(\Psi_{00})$
$P^{g/u}$	$\Sigma_{g/u}^{-/+}(\Psi_{10}) \oplus \Pi_{g/u}(\Psi_{11+,11-})$
$D^{g/u}$	$\Sigma_{g/u}^{+/-}(\Psi_{20}) \oplus \Pi_{g/u}(\Psi_{21+,21-}) \oplus \Delta_{g/u}(\Psi_{22+,22-})$
$F^{g/u}$	$\Sigma_{g/u}^{-/+}(\Psi_{30}) \oplus \Pi_{g/u}(\Psi_{31+,31-}) \oplus \Delta_{g/u}(\Psi_{32+,32-}) \oplus \Phi_{g/u}(\Psi_{33+,33-})$
\vdots	\vdots
$D^{(1/2+)}$	$E_{1/2\ g}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle, \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle)$
$D^{(3/2+)}$	$E_{1/2\ g}(\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle, - \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle) \oplus E_{3/2\ g}(\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle, \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle)$
\vdots	\vdots
$D^{(1/2-)}$	$E_{1/2\ u}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle, \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle)^\bullet$
$D^{(3/2-)}$	$E_{1/2\ u}(\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle, - \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle)^\bullet \oplus E_{3/2\ g}(\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle, \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle)^\bullet$
\vdots	\vdots

(3.5.6)

Zu dieser Tabelle ist noch anzumerken, daß die Abkürzung:

$$(\Psi_{LM+,LM-}) := (\Psi_{LM+}, \Psi_{LM-})$$

verwendet wurde. Neben der oben benutzten reellen Basis können auch die Paare:

$$(\Psi_{LM}, \Psi_{L-M})$$

benutzt werden; sie bilden die komplexe Basis der selben Darstellungen von $D_{\infty h}$. Zu den Spinoren ist noch zu bemerken, daß die Einteilchen-Spinoren immer gerade sind. Die ungeraden Spinoren, wie zum Beispiel $|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle^\bullet$, treten wegen der Paritätsregel (3.3.43) nur im Mehrteilchen-Fall durch jj -Kopplung auf (siehe auch Abschnitt 3.4.5).

Zur Symmetrie-Reduktion von $O(3)$ nach $C_{\infty v}$ ist nur zu sagen, daß man die Aufspaltung der irreduziblen Darstellungen von $\mathbf{O}(3)$ nach $\mathbf{C}_{\infty v}$ durch Weglassen des Paritätsindex in der obigen Aufspaltung erhält, da die Inversion kein Element von $C_{\infty v}$ ist.

3.5.2 Die Verzweigungsregeln für $D_{\infty h}$ nach D_{2h}

In den quantenchemischen Rechnungen können keine nichtabelschen Symmetrien wie $O(3)$ oder $D_{\infty h}$ genutzt werden. Die größte Symmetriegruppe, die in den Quantenchemie-Programmpaketen genutzt werden kann, ist D_{2h} . Bei Berechnungen müssen alle hohen Symmetriegruppen, die D_{2h} enthalten, auf diese reduziert werden. Bevor die Zugehörigkeit der Basisfunktionen im Einzelnen tabelliert wird, muß noch die Aufspaltung der irreduziblen Darstellungen von $D_{\infty h}$ in die von D_{2h} festgestellt werden. Von den beliebigen Drehungen um die z -Achse in $D_{\infty h}$ bleibt in D_{2h} nur eine Drehung um π übrig, nämlich die C_2 -Drehung. Außerdem bleiben zwei der C'_2 -Achsen, σ_h , I und natürlich E Symmetrie-Operationen. Die Charaktere dieser übriggebliebenen Elemente sind aus der Charaktertabelle (3.4.75) von $D_{\infty h}$ abzulesen, wobei die entsprechenden Parameterwerte einzutragen sind. Danach stellt man diese Charaktere als Summe der Charaktere irreduzibler Darstellungen von D_{2h} dar. Da der Spin getrennt behandelt wird, beschränke ich mich auf Darstellungen $D^{(\Lambda)}$ zu ganzzahligen z -Drehimpulsen Λ . Die Charaktere der Darstellungen von D_{2h} entnimmt man aus der Tabelle (3.2.4). Die Aufspaltungen lauten ($k > 1$):

Darst. von $D_{\infty h}$	Zerlegung in Darst. von D_{2h}	
Σ_g^+	A_g	(3.5.7)
Σ_g^-	B_{1g}	
Σ_u^+	B_{1u}	
Σ_u^-	A_u	
Π_g	$B_{2g} \oplus B_{3g}$	
Π_u	$B_{2u} \oplus B_{3u}$	
Δ_g	$A_g \oplus B_{1g}$	
Δ_u	$A_u \oplus B_{1u}$	
Φ_g	$B_{2g} \oplus B_{3g}$	
Φ_u	$B_{2u} \oplus B_{3u}$	
Γ_g	$A_g \oplus B_{1g}$	
Γ_u	$A_u \oplus B_{1u}$	
\vdots	\vdots	
$E_{(2k-1)g}$	$B_{2g} \oplus B_{3g}$	
$E_{(2k-1)u}$	$B_{2u} \oplus B_{3u}$	
$E_{(2k)g}$	$A_g \oplus B_{1g}$	
$E_{(2k)u}$	$A_u \oplus B_{1u}$	
\vdots	\vdots	

3.5.3 Der Fall $D_{\infty h}$ nach $C_{\infty v}$, C_{2v} , C'_{2v}

Während einer Schwingung eines MX_2 -Moleküls, tritt eine Deformation auf und somit eine Reduktion der $D_{\infty h}$ -Grundzustands-Symmetrie. Bei der Berechnung der Term-Energien des deformierten Moleküls müssen drei Verzweigungsregeln bekannt sein, nämlich:

$$\begin{aligned} D_{\infty h} &\rightarrow C_{\infty v} \\ D_{\infty h} &\rightarrow C_{2v} \\ D_{\infty h} &\rightarrow C'_{2v} \end{aligned} .$$

Diese Regeln werden nun aufgestellt, wobei die ersten beiden Verzweigungsregeln auch in der Literatur gefunden werden können, aber hier wurden diese drei mit den Methoden der Gruppentheorie selbst hergeleitet.

Der einfachste Fall ist $D_{\infty h} \rightarrow C_{\infty v}$, da $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$ ist, muß nur der Paritätsindex g oder u weggelassen werden. Etwas schwieriger sind die Zerlegungen nach den Darstellungen von C_{2v} und C'_{2v} , denn sie müssen erst über eine Tabelle $D_{2h} \rightarrow C_{2v}, C'_{2v}$ vorbereitet werden und können dann aus dem Fall $D_{\infty h} \rightarrow D_{2h}$ gewonnen werden. Die Tabelle der Verzweigung $D_{2h} \rightarrow C_{2v}, C'_{2v}$ lautet:

Darst. von D_{2h}	Darst. von C_{2v}	Darst. von C'_{2v}	
A_g	A_1	A_1	. (3.5.8)
B_{1g}	A_2	B_1	
B_{2g}	B_1	B_2	
B_{3g}	B_2	A_2	
A_u	A_2	A_2	
B_{1u}	A_1	B_2	
B_{2u}	B_2	B_1	
B_{3u}	B_1	A_1	

Nun können die Tabellen der Verzweigungsregeln erstellt werden.

Der Fall $D_{\infty h} \rightarrow C_{\infty v}$:

Darst. von $D_{\infty h}$	Darst. von $C_{\infty v}$	
Σ_g^+	Σ^+	(3.5.9)
Σ_g^-	Σ^-	
Σ_u^+	Σ^+	
Σ_u^-	Σ^-	
Π_g	Π	
Π_u	Π	
\vdots	\vdots	
E_{ng}	E_n	
E_{nu}	E_n	
\vdots	\vdots	

Der Fall $D_{\infty h} \rightarrow C_{2v}$:

Darst. von $D_{\infty h}$	Darst. von C_{2v}	
Σ_g^+	A_1	(3.5.10)
Σ_g^-	A_2	
Σ_u^+	A_1	
Σ_u^-	A_2	
Π_g	$B_1 \oplus B_2$	
Π_u	$B_1 \oplus B_2$	
Δ_g	$A_1 \oplus A_2$	
Δ_u	$A_1 \oplus A_2$	
\vdots	\vdots	
$E_{(2k-1)g}$	$B_1 \oplus B_2$	
$E_{(2k-1)u}$	$B_1 \oplus B_2$	
$E_{(2k)g}$	$A_1 \oplus A_2$	
$E_{(2k)u}$	$A_1 \oplus A_2$	
\vdots	\vdots	

Der Fall $D_{\infty h} \rightarrow C'_{2v}$:

Darst. von $D_{\infty h}$	Darst. von C'_{2v}	
Σ_g^+	A_1	(3.5.11)
Σ_g^-	B_1	
Σ_u^+	B_2	
Σ_u^-	A_2	
Π_g	$A_2 \oplus B_2$	
Π_u	$A_1 \oplus B_1$	
Δ_g	$A_1 \oplus B_1$	
Δ_u	$A_2 \oplus B_2$	
\vdots	\vdots	
$E_{(2k-1)g}$	$A_2 \oplus B_2$	
$E_{(2k-1)u}$	$A_1 \oplus B_1$	
$E_{(2k)g}$	$A_1 \oplus B_1$	
$E_{(2k)u}$	$A_2 \oplus B_2$	
\vdots	\vdots	

3.5.4 Die Zugehörigkeit der reellen Orbitale

Zuletzt sollen die reellen Basisfunktionen der Rotations-Reflektions-Gruppe eingeordnet werden, denn sie bilden die Basis für alle Punktgruppen von $O(3)$ bis C'_{2v} . Es sollen keine Spinoren betrachtet werden, sondern nur Basisfunktionen zu Darstellungen ganzzahliger Drehimpulse. Die folgende Tabelle zeigt, welche Basisfunktion $\psi_x^{(L\pm)}$ von $D^{(L\pm)}$ aus $O(3)$ ist, wenn die Symmetrie auf eine Untergruppe reduziert wird:

$\langle \hat{L}_z^2 \rangle$	$\psi_x^{(L\pm)}$	$D_{\infty h}$	$C_{\infty v}$	D_{2h}	C_{2v}	C'_{2v}
0	$\psi_0^{(L+)}$	σ_g^+	σ^+	a_g	a_1	a_1
0	$\psi_0^{(L+)}$	σ_g^-	σ^-	b_{1g}	a_2	b_1
0	$\psi_0^{(L-)}$	σ_u^+	σ^+	b_{1u}	a_1	b_2
0	$\psi_0^{(L-)}$	σ_u^-	σ^-	a_u	a_2	a_2
1	$\psi_{1+}^{(L+)}$	π_{g+}	π_+	b_{2g}	b_1	b_2
	$\psi_{1-}^{(L+)}$	π_{g-}	π_-	b_{3g}	b_2	a_2
1	$\psi_{1+}^{(L-)}$	π_{u+}	π_+	b_{3u}	b_1	a_1
	$\psi_{1-}^{(L-)}$	π_{u-}	π_-	b_{2u}	b_2	b_1
4	$\psi_{2+}^{(L+)}$	δ_{g+}	δ_+	a_g	a_1	a_1
	$\psi_{2-}^{(L+)}$	δ_{g-}	δ_-	b_{1g}	a_2	b_1
4	$\psi_{2+}^{(L-)}$	δ_{u+}	δ_+	b_{1u}	a_1	b_2
	$\psi_{2-}^{(L-)}$	δ_{u-}	δ_-	a_u	a_2	a_2
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$(2n)^2$	$\psi_{(2n)+}^{(L+)}$	$\psi_1^{(E_{(2n)g})}$	$\psi_1^{(E_{2n})}$	a_g	a_1	a_1
	$\psi_{(2n)-}^{(L+)}$	$\psi_2^{(E_{(2n)g})}$	$\psi_2^{(E_{2n})}$	b_{1g}	a_2	b_1
$(2n)^2$	$\psi_{(2n)+}^{(L-)}$	$\psi_1^{(E_{(2n)u})}$	$\psi_1^{(E_{2n})}$	b_{1u}	a_1	b_2
	$\psi_{(2n)-}^{(L-)}$	$\psi_2^{(E_{(2n)u})}$	$\psi_2^{(E_{2n})}$	a_u	a_2	a_2
$(2n+1)^2$	$\psi_{(2n+1)+}^{(L+)}$	$\psi_1^{(E_{(2n+1)g})}$	$\psi_1^{(E_{2n+1})}$	b_{2g}	b_1	b_2
	$\psi_{(2n+1)-}^{(L+)}$	$\psi_2^{(E_{(2n+1)g})}$	$\psi_2^{(E_{2n+1})}$	b_{3g}	b_2	a_2
$(2n+1)^2$	$\psi_{(2n+1)+}^{(L-)}$	$\psi_1^{(E_{(2n+1)u})}$	$\psi_1^{(E_{2n+1})}$	b_{3u}	b_1	a_1
	$\psi_{(2n+1)-}^{(L-)}$	$\psi_2^{(E_{(2n+1)u})}$	$\psi_2^{(E_{2n+1})}$	b_{2u}	b_2	b_1

(3.5.12)

Dabei wurde eine vereinfachte Notation verwendet, in der zum Beispiel:

$$\sigma_g^- := \psi_1^{(\Sigma_g^-)}, \quad \pi_{u+} := \psi_1^{(\Pi_u)} = \psi_1^{(E_{1u})}, \quad \delta_- := \psi_2^{(\Delta)} = \psi_2^{(E_2)}$$

ist. Die Komponenten der zweidimensionalen Darstellungen der axialen Gruppen $D_{\infty h}$ und $C_{\infty v}$ werden darin mit den Subskripten “+” und “-” unterschieden und

die Darstellungen von $C_{\infty v}$ erkennt man am Fehlen des Paritätsindex g/u .

In der ersten Spalte der Tabelle ist das Diagonalelement des Operators \hat{L}_z^2 eingetragen, mit dessen Wissen anhand dieser Tabelle bestimmt werden kann, um welche Basisfunktion und Darstellung von $D_{\infty h}$ es sich handelt. Diese Bestimmung ist ein Problem, da in der Numerik nur bekannt ist, welche D_{2h} - oder C_{2v} -Darstellung die Funktion bildet, was zur vollen Identifikation nicht ausreicht! Die folgende Tabelle zeigt noch einmal welche Basisfunktionen der Darstellungen der ‘‘Obergruppen’’ **gemeinsam** die gleiche Darstellung von D_{2h} , C_{2v} oder C'_{2v} bilden. Die folgenden Tabellen benutzen die gleiche Notation, wie oben. In den Symmetrien von D_{2h} kommen folgende Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen von $D_{\infty h}$ vor:

irred. Darst. von D_{2h}	Basisfunktionen der $D_{\infty h}$ -Darst.
A_g	$\sigma_g^+, \delta_{g+}, \gamma_{g+}, \dots$
B_{1g}	$\sigma_g^-, \delta_{g-}, \gamma_{g-}, \dots$
B_{2g}	$\pi_{g+}, \phi_{g+}, \eta_{g+}, \dots$
B_{3g}	$\pi_{g-}, \phi_{g-}, \eta_{g-}, \dots$
A_u	$\sigma_u^-, \delta_{u-}, \gamma_{u-}, \dots$
B_{1u}	$\sigma_u^+, \delta_{u+}, \gamma_{u+}, \dots$
B_{2u}	$\pi_{u-}, \phi_{u-}, \eta_{u-}, \dots$
B_{3u}	$\pi_{u+}, \phi_{u+}, \eta_{u+}, \dots$

(3.5.13)

In den Symmetrien von C_{2v} findet man folgende Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen von $C_{\infty v}$:

irred. Darst. von C_{2v}	Basisfunktionen der $C_{\infty v}$ -Darst.
A_1	$\sigma^+, \delta_+, \gamma_+, \dots$
A_2	$\sigma^-, \delta_-, \gamma_-, \dots$
B_1	$\pi_+, \phi_+, \eta_+, \dots$
B_2	$\pi_-, \phi_+, \eta_+, \dots$

(3.5.14)

Da Probleme mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie nur in der Untergruppe D_{2h} numerisch gerechnet werden können, ist es möglich, daß die numerischen Ergebnisse auf Orbitale führen, bei denen Basisfunktionen verschiedener $D_{\infty h}$ -Darstellungen miteinander gemischt werden, was auf falsche Orbitale führt. Zum Beispiel kann die δ_{g+} -Komponente eines δ_g -Orbitals mit einem σ_g^+ -Orbital mischen, da beide in der a_g -Symmetrie von D_{2h} vorkommen. Ein solches Orbital bezeichnet man dann als:

symmetrie-kontaminiert,

da es nicht die ‘‘saubere’’ Symmetrie des vollen Problems aufweist. Die Vermeidung dieser Symmetrie-Kontaminationen ist eine wichtige Aufgabe in der numerischen Behandlung hochsymmetrischer Moleküle. Dieses Problem tritt nicht nur bei linearen MX_2 -Molekülen auf, sondern auch bei anderen Molekülen mit nichtabelscher Symmetrie, wie zum Beispiel in Benzol (D_{6h}).

Kapitel 4

Die Ligandenfeldtheorie

Die **Ligandenfeldtheorie** oder auch **Kristallfeldtheorie** wurde zur approximativen Beschreibung der Energieniveaus geeigneter Atomanordnungen entwickelt. Diese Anordnungen werden als Zentral-Atom oder -Ion angesehen, welches von einer Ladungsanordnung, den **Liganden** umgeben ist. Diese Ladungsanordnung entspricht den das Zentralatom umgebenden Atomen, kann aber auch zu äußeren Feldern gehören. Die Umgebung des Zentral-Ions besteht oft aus mehreren kleinen Molekülen, die als **Liganden** bezeichnet werden, aber allgemein kann man den Liganden als Umgebung des Zentralatoms ansehen. Man versucht so die Termenergien des wichtigen Zentralatoms unter Einwirkung des elektrischen Liganden- oder Kristall-Feldes der Umgebungsatome zu beschreiben. Die Verschiebung und Aufspaltung der Termenergien des zentralen Atoms durch elektrische Felder benachbarter Atome entspricht dem bekannten **Stark-Effekt**, der hier jedoch **nicht durch homogene Felder** hervorgerufen wird!

Die Idee der Kristallfeldtheorie stammt von Bethe [17] aus dem Jahr 1929. In dieser Publikation “Termaufspaltung in Kristallen” beschreibt Bethe die Aufspaltung von Atom-Multipletts durch das elektrische Feld einer Umgebung aus regelmäßig angeordneten Punktladungen oder Dipolen. Die Ligandenfeldtheorie ist eigentlich noch etwas allgemeiner als die Kristallfeldtheorie, aber oft hängt der Name nur vom Fachbereich ab, denn die Festkörperphysiker sagen “Kristallfeldtheorie” und die Molekülphysiker lieber “Ligandenfeldtheorie”. Ich werde im folgenden die Abkürzung **LFT** für die Ligandenfeldtheorie benutzen. Die LFT wird vorwiegend in einfachster Form in der Chemie verwendet, wo sie als eine der erfolgreichsten chemischen Theorien neben der Molekül-Orbital-Theorie angesehen wird! Die **LFT** ist aber viel allgemeiner als diese einfachen Anwendungen vermuten lassen, denn ihre zentrale Idee ist die Behandlung geeigneter Systeme als kleineres “Zentralproblem” und Ersetzung seiner Umgebung durch Felder. Die zu beschreibenden Energien enthalten Integrale der Wellenfunktionen des Zentralsystems als Parameter, welche zur Vorhersage der Energien als Erfahrungswerte eingesetzt werden können oder umgekehrt aus bekannten Energien bestimmt werden können. Die **LFT** ist schon eine grobe Näherung mit phänomenologi-

schem Anteil, die aber nahezu jedes Problem der beschriebenen Art ausreichend beschreiben kann. Man könnte auch sagen, daß es sich um ein halbklassisches Modell handelt, welches die “Ligandenanteile” des Problems als gemittelttes klassisches Feld ansieht. Trotz der vielen Näherungen, sind Fälle in denen die **LFT**, wie im vorliegenden Fall, nicht zur Beschreibung geeignet ist, sehr selten! Es ist die Vorraussagekraft dieses Modells, die seinen Wert bestimmt und nicht die Anzahl der benutzten Näherungen. Trotzdem sollte eine höhere Genauigkeit von den später vorgestellten numerischen Methoden zu erwarten sein, deren numerische Ergebnisse jedoch immer gern mit Hilfe der **LFT** interpretiert werden.

In der üblichen Ligandenfeldtheorie geht man von einer oktaedrischen Anordnung der Atome aus (Symmetriegruppen: O , O_h) und betrachtet dann gegebenenfalls weitere Störfelder, die die vorhandene Symmetrie reduzieren. Die Wahl der Oktaedersymmetrie ist aus mehreren Gründen sinnvoll. Zum einen kann leicht auf die Tetraedersymmetrie (T , T_d , T_h) geschlossen werden, und zusammen decken diese beiden Symmetrien einen sehr grossen Bereich von Problemen der Quantenchemie ab, denn die meisten Probleme besitzen eine der beiden Symmetrien oder eine ihrer Untergruppen. Meistens benutzt man die **LFT** zur Beschreibung von Komplexen mit komplexierten (Übergangs-) Metall-Ionen. Aber auch Moleküle können als Zentralatom mit den umgebenden Bindungspartnern als Liganden angesehen werden; aktive Zentren bestimmter Proteine können ebenfalls im Rahmen der LFT als Metall-Atom in einer Umgebung aus Punktladungen oder Dipolen behandelt werden. Allgemein ist das Interesse an solchen Übergangsmetallen in chemischen Umgebungen recht groß.

In der Festkörperphysik wird die obige Prozedur entsprechend angepasst als **Kristallfeldtheorie** bezeichnet, wobei diese Anwendung der Ursprung der LFT ist. Man behandelt darin die Elementarzelle eines Kristalls als kleines Molekül oder Atom im vereinfachten elektrischen Feld des Kristalls. Auch hier macht die Oktaeder/Tetraeder-Symmetrie Sinn, denn die Elementarzellen kubischer Kristallsysteme besitzen diese Symmetrie. Eventuell zu konstruierende Wellenfunktionen werden dann von der behandelten Elementarzelle mit Hilfe der Gruppentheorie auf das Kristallgitter ausgedehnt. Die Anordnung “Kristall” besitzt eine bestimmte Translationssymmetrie, die wieder im Rahmen der Gruppentheorie behandelt werden kann, und deren bekannte **Bloch-Wellenfunktionen** eine Basis für die irreduziblen Darstellungen dieser Translationsgruppen bilden.

Das nun folgende Kapitel enthält eine Ligandenfeldtheorie, die speziell für die betrachteten MX_2 -Moleküle angepasst wurde. Dazu wurde die normale LFT, welche von Oktaeder- oder Tetraeder-Symmetrie ausgeht, auf lineare Symmetrie umgeschrieben. Der Grund für das Fehlen einer solchen Theorie in der Literatur liegt darin begründet, daß es nur wenige lineare Moleküle gibt, bei denen diese Behandlung sinnvoll ist, aber genau das ist bei den hier vorliegenden MX_2 -Molekülen der Fall. Die Entwicklung dieser speziellen Ligandenfeldtheorie war auch nötig, um **korrekte** Inputfiles für die benutzten Quantenchemieprogramme zu erstellen und die numerischen Ergebnisse richtig zu deuten. Während das Wissen bis zu

diesem Punkt der vorliegenden Arbeit zum großen Teil aus bestehender Literatur zusammengesucht werden kann, so ist die nun folgende **3d4s-Schalen Ligandenfeldtheorie für lineare Symmetrie**, bis auf die Ergebnisse für freie Ionen von mir abgeleitet worden. Dazu bin ich zunächst analog des Buchs [18] vorgegangen, um die LFT auf lineare Symmetrie umzuschreiben, was allein nicht ausreicht um die Reihenfolge der Termenergien zu beschreiben. Zusätzlich wurde noch die Mischung der 3d- und 4s-Atom-Orbitale fest implementiert, um die Aufgabe zu lösen. Die entwickelte Ligandenfeldtheorie wird dann mit numerisch berechneten Ergebnissen verglichen, da es so gut wie keine passenden experimentellen Ergebnisse zu diesen Molekülen gibt. Während die alte LFT bekanntermaßen nicht in der Lage war die Termreihenfolge dieser Moleküle zu beschreiben, ist es hier meines Wissens erstmals gelungen die Reihenfolge mit einer Ligandenfeld-Theorie **konsistent** zu erklären. Durch diesen Erfolg kann auch der Grund für das bisherige Scheitern genauer erklärt werden. Weiterhin kommt man auch zu einer kleinen Erkenntnis bezüglich der Übergangsmetalle in chemischen Umgebungen!

4.1 Das Modell

Das volle System der MX_2 -Moleküle wird durch den Hamilton-Operator (1.1.4) beschrieben, der jedoch ohne Näherungen nicht lösbar ist. Eine volle Lösung dieses Problems könnte auch weitere Effekte beschreiben, die über die vorliegende Problematik hinaus gehen und deren Beschreibung man nicht unbedingt braucht, während andere Zusammenhänge als wesentlich angesehen werden. Es ist ein großes Problem, die richtige Näherung zu finden, die zumindest die relevanten Aspekte eines Problems gut beschreibt.

Die **LFT**-Näherung für diese Moleküle ist chemisch motiviert und soll in einem Modell mathematisch formuliert werden. Aus chemischer Sicht sind die MX_2 -Moleküle ionische Salze, in denen zwei X^- -Halogen-Ionen (F^- oder Cl^-) an ein M^{2+} -Übergangsmetall-Ion aus der IV-ten Reihe gebunden sind. Man sagt auch, daß das Übergangsmetall als “positiv 2-wertig” und die Halogene als “negativ 1-wertig” vorliegen. Die Bindung wird als fast vollkommen ionisch angenommen, was bedeutet, daß nahezu ausschließlich die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen die Bindung bewirken und kaum Überlapp zwischen den X^- - und M^{2+} -Wellenfunktionen besteht. Aus Sicht der **LFT** nimmt man das MX_2 -Molekül als “linearen Komplex” mit dem M^{2+} -Ion als Zentralatom und den X^- -Ionen als die zwei Liganden an. Es werden folgende Vereinfachungen gemacht:

1. Das Zentralion wird mit seiner elektronischen Struktur betrachtet, während die Liganden als strukturlose Quellen des elektrostatischen Feldes (Ligandenfeld) angenommen werden. Dadurch fallen sämtliche Wechselwirkungen mit den Elektronen der beiden X-Atome weg, was eine große Vereinfachung, aber auch eine grobe Näherung ist.

2. Es werden nur die Valenzelektronen des zentralen Übergangsmetall-Ions M^{2+} betrachtet. Die tieferen "core"-Schalen gehen nur durch ihre Abschirmung der Kernladung ein, aber das Potential des Ionenrumpfes wird soweit es geht als radiale Funktion $U(r)$ angesehen, und nicht automatisch als $-Z^*/r$ mit der effektiven Kernladung Z^* .
3. Die Energien des Hamilton-Operators werden durch diagonalisieren der Hamilton-Matrix in einer zylindersymmetrischen Basis erhalten, was später ausführlicher diskutiert wird.

Die Beschreibung der elektronischen Struktur und der Eigenschaften des Systems geschieht auf der Basis einer quantenmechanischen Betrachtung des Modell-Hamilton-Operators für die Valenzelektronen:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{LFT} = & \sum_{i=1}^{n_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U(r_i) \right) + \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j>i}^{n_e} \frac{1}{r_{ij}} + \dots \\ & + \sum_{i=1}^{n_e} \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(i) + \sum_{i=1}^{n_e} \hat{\mathcal{H}}_{SB}(i) \end{aligned} \quad (4.1.1)$$

in den üblichen atomaren Einheiten (1.1.2). Dieser Hamilton-Operator ist von der Form:

$$\hat{\mathcal{H}}_{LFT} = \sum_i \hat{\mathcal{H}}_0(i) + \sum_{i<j} \hat{\mathcal{H}}_{e-e}(i, j) + \sum_i \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(i) + \sum_i \hat{\mathcal{H}}_{SB}(i). \quad (4.1.2)$$

Der erste Summenterm $\hat{\mathcal{H}}_0(i)$ enthält die kinetische und potentielle Energie des Zentralionenrumpfes für das i -te Elektron. Er ist durch den Ausdruck:

$$\hat{\mathcal{H}}_0(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U(r_i) \quad (4.1.3)$$

gegeben. Dieser Term bestimmt die Einteilchen-Wellenfunktionen, mit denen die Hamilton-Matrix dann ausgewertet wird. Das Potential $U(r)$ des Zentralionenrumpfes soll nur vom Radius abhängen, was auf Einteilchen-Orbitale führt, die Produkte einer Radialfunktion und einer Basisfunktion einer irreduziblen Darstellung von $O(3)$, also einer Drehimpulseigenfunktion sind. Die Drehimpulseigenfunktionen sollen hier reelle Orbitale sein und die Radialfunktion wird nicht näher spezifiziert. Manchmal versucht man, den Radialteil entsprechend des Wasserstoff-Hamiltonians:

$$\hat{\mathcal{H}}_0(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z^*}{r_i} \quad (4.1.4)$$

zu wählen, aber diese explizite Wahl ist nicht nötig und schlägt auch manchmal fehl. Der Anteil $\hat{\mathcal{H}}_{e-e}(i, j)$ enthält die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, er hat die Form:

$$\hat{\mathcal{H}}_{e-e}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.1.5)$$

und wird über alle Paare von Elektronen summiert. Er ist der Grund dafür, daß die Schrödinger-Gleichung nicht separierbar ist. Der Ligandenfeld-Term $\hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(i)$ ist das elektrostatische Potential einer Ladungsverteilung. Der an das hier vorliegende MX_2 -Problem angepasste Operator hat die Form:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(i) = \int d\tau_{\vec{R}} \frac{\rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} = \frac{Z_X}{|\vec{r}_i - R\vec{e}_z|} + \frac{Z_X}{|\vec{r}_i + R\vec{e}_z|} \quad (4.1.6)$$

und beschreibt das elektrostatische Feld zweier diametral auf der z-Achse gegenüberliegenden Ladungen der Größe $Z_X \cdot e$. Hier gilt $Z_X > 0$ für negative Ladungen und $Z_X < 0$ für positive.

Der letzte Term $\hat{\mathcal{H}}_{SB}(i)$ beschreibt die Spin-Bahn-Wechselwirkung, die zu einem späteren Zeitpunkt betrachtet werden soll. Bevor die Störungsrechnung behandelt wird, will ich noch auf die verschiedenen Fälle der Kopplungsschemata eingehen, die über die spätere Aufteilung der Störungsrechnung entscheiden. Dazu definiere ich die Erwartungswerte:

$$\begin{aligned} \mathbf{W} &:= | \langle \sum_{i < j} \hat{\mathcal{H}}_{e-e}(i, j) \rangle | \\ \mathbf{V} &:= | \langle \sum_i \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(i) \rangle | \\ \mathbf{SB} &:= | \langle \sum_i \hat{\mathcal{H}}_{SB}(i) \rangle | \end{aligned} .$$

Die Kopplungsschemata werden nach der Stärke des Ligandenfeldes, also nach der relativen Größe von \mathbf{V} charakterisiert. Man unterscheidet die Fälle:

- a) **starkes Feld:** Die Reihenfolge $\mathbf{V} > \mathbf{W} > \mathbf{SB}$ wird “strong-field”-Kopplungsschema genannt. Hier sollte die Ligandenfeldaufspaltung schon größer als 1.25eV sein, was die Multiplett-Aufspaltung übersteigt. Der Gesamtdrehimpuls ist hier auch näherungsweise keine gute Quantenzahl mehr.
- b) **mittelstarkes Feld:** Der Fall $\mathbf{W} \approx \mathbf{V} > \mathbf{SB}$ oder auch $\mathbf{W} > \mathbf{V} > \mathbf{SB}$ wird “intermediate-field”-Kopplungsschema genannt.
- c) **schwaches Feld:** Hier gilt $\mathbf{W} > \mathbf{SB} > \mathbf{V}$ und man hat es mit dem “weak-field”-Kopplungsschema zu tun.
- d) **sehr schwaches Feld:** Viele Komplexe der Seltenerdenmetalle zeigen die Reihenfolge $\mathbf{SB} > \mathbf{W} \geq \mathbf{V}$, wobei J eine gute Quantenzahl bleibt.

Im hier vorliegenden Fall hat man es eher mit einem **starken Feld** zu tun und das MX_2 -System wird nach:

$$\mathbf{V} \gtrsim \mathbf{W} > \mathbf{SB}$$

beschrieben. Die Benutzung des “strong-field”-Kopplungsschemas macht zwar ein breites Wissen über die vorliegende Symmetriegruppe nötig, besitzt aber den Vorteil, leicht auf den Fall des “intermediate-field”-Kopplungsschemas übertragbar zu sein und man somit beide Fälle gleichzeitig abdecken kann.

Nun wird über die Aufteilung der Störungsrechnung entschieden. Man geht hier von Einteilchen-Wellenfunktionen aus, die Lösungen von $\hat{\mathcal{H}}_0$ sein sollen. Auch dieser Hamilton-Operator ist nur ein Modell-Operator. Der Radialteil dieser Einteilchen-Ausgangswellenfunktionen wird als unbekannt angenommen und nicht als Lösung des Wasserstoff-Hamiltonians. Diese Einteilchenwellenfunktionen werden zuerst der Aufspaltung durch das Ligandenfeld $\hat{\mathcal{H}}_{Lig.}$ unterworfen, wodurch sie zu Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der Zylindergruppe $D_{\infty h}$ und nicht der vollen Rotationsgruppe $O(3)$ werden. Erst dann wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch $\hat{\mathcal{H}}_{e-e-}$ einbezogen. Die Spin-Bahn-Kopplung wird zuletzt nur als Störung betrachtet, denn sie ist außerhalb der Genauigkeit der Theorie und der Numerik, die hier möglich war. Die Störungsrechnung verläuft somit nach der **“Methode des starken Feldes”**, wie dieses Schema üblicherweise genannt wird. Es sei dazu noch angemerkt, daß ich die Hamilton-Matrix ohne Spin-Bahn-Kopplung, falls möglich, exakt diagonalisieren werde, was die Reihenfolge der Kopplung bezüglich $\hat{\mathcal{H}}_{Lig.}$ und $\hat{\mathcal{H}}_{e-e-}$ beliebig macht. Die selben Ergebnisse erhält man auf diese Weise sogar mit weniger Aufwand, da die Eigenfunktionen zu \hat{L}_z^2 einfacher sind, als die von \hat{L}^2 .

Die Entwicklung der Theorie richtet sich nach der Zahl der Elektronen. Zuerst wird nur ein Elektron im Ligandenfeld betrachtet, was $\hat{\mathcal{H}}_{e-e-}$ überflüssig macht, dann werden zwei Elektronen betrachtet, was bereits die Probleme der Vielteilchenfunktionen aufwirft, und dann werden Systeme mit mehr als zwei Elektronen betrachtet, wobei nur die Fälle behandelt werden, zu denen auch numerische Daten vorhanden sind. Die Spin-Bahn-Kopplung wird, wenn überhaupt, im Einzelfall gesondert betrachtet.

4.2 Ein Elektron im Ligandenfeld

Der einfachste Fall ist jener, bei dem das Übergangsmetall-Ion M^{2+} nur ein einziges Elektron außerhalb seiner geschlossenen Schalen enthält. Hier tritt im Rahmen des Modells keine Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf, denn der Hamilton-Operator ist laut des letzten Abschnitts gleich:

$$\hat{\mathcal{H}}_{1e-} = \hat{\mathcal{H}}_0(\vec{r}) + \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U(r) \right) + \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(\vec{r}). \quad (4.2.1)$$

Wie oben erläutert, ist nun eine Störungsrechnung durchzuführen, wobei von den Eigenfunktionen des kugelsymmetrischen Operators $\hat{\mathcal{H}}_0$ ausgegangen wird. Die Ausgangs-Einteilchen-Orbitale sind von der Form:

$$\begin{aligned} \chi_k(x) &:= \chi_k(\vec{r}, \sigma) = \alpha(\sigma)\phi_k(\vec{r}) = \alpha(\sigma) \cdot R_{n_k l_k}(r) \cdot Y_{l_k m_k}^r(\theta, \phi) \\ \bar{\chi}_k(x) &:= \bar{\chi}_k(\vec{r}, \sigma) = \beta(\sigma)\phi_k(\vec{r}) = \beta(\sigma) \cdot R_{n_k l_k}(r) \cdot Y_{l_k m_k}^r(\theta, \phi) \end{aligned}, \quad (4.2.2)$$

wobei k den Satz von Quantenzahlen angibt, der das Orbital klassifiziert. Das Elektron sei durch seinen Ortsvektor \vec{r} und seinen Spin σ charakterisiert, was in

$x := (\vec{r}, \sigma)$ zusammengefasst ist. Wir gehen davon aus, daß Orbitale von Elektronen mit **up**-Spin die selbe Ortswellenfunktion haben, wie jene mit **down**-Spin, was hier sicher eine gute Näherung ist. Der Spin-Anteil in (4.2.2) ist, wie üblich:

$$\alpha(\sigma) = |\uparrow\rangle := \begin{cases} 1 & \text{für } \sigma = +\frac{1}{2} \\ 0 & \text{für } \sigma = -\frac{1}{2} \end{cases}, \quad \beta(\sigma) = |\downarrow\rangle := \begin{cases} 0 & \text{für } \sigma = +\frac{1}{2} \\ 1 & \text{für } \sigma = -\frac{1}{2} \end{cases}. \quad (4.2.3)$$

Die Funktionen $Y_{l_k m_k}$ seien hier **reelle** Kugelflächenfunktionen (3.3.37) mit Indizes $m = l\pm, (l-1)\pm, \dots, 1\pm, 0$. Der Grund dafür ist, daß die Quantenchemiepakete damit arbeiten, was eine Überprüfung der Rechnungen mit Hilfe der Theorie möglich macht. Die reellen $Y_{|m|\pm}^r$'s bilden, wie die komplexen Y_{lm} 's sowohl eine Basis für die irreduziblen Darstellungen der Rotations-Reflektionsgruppe $O(3)$, als auch für die der Zylindergruppe $D_{\infty h}$. Auf diese Weise können die $Y_{|m|\pm}^r$'s sowohl in den Eigenfunktionen von $\hat{\mathcal{H}}_0$ (Symmetrie $O(3)$), als auch in den Eigenfunktionen von $\hat{\mathcal{H}}_{Lig.}$ verwendet werden. Die Kenntnis der reellen Orbitale war hier auch für die numerische Behandlung einzelner Atome mit den vorliegenden Programmen wichtig, um die Konsistenz der Rechnungen zu prüfen.

Dieser einfachste Fall würde zum Sc^{++} -Ion gehören, wenn es eine ScX_2 -Verbindung, wie ScF_2 , ScCl_2 , ... in der Realität gäbe. Es ist aber so, daß eine solche Verbindung **nur theoretisch** existiert, was manche Autoren [6] nicht davon abhält dieses Molekül zu betrachten. Im Falle des Scandiums, mit einer $[\text{Ar}]3d4s^2$ -Konfiguration im Grundzustand, ist es praktisch nicht möglich, nur ein oder zwei Halogene an das Atom zu binden. Wären aber nur zwei Halogene als Reaktionspartner reell vorhanden, so müßte sich dieses Molekül bilden! Praktisch existieren nur Scandium-Halogenide mit drei Halogenatomen pro Scandium-Atom, wie ScF_3 , ScCl_3 , ... Im Rahmen der **chemischen Anschauung** erklärt sich dies dadurch, daß das erste Halogen ein s-Elektron abzieht und eine extrem leicht entkoppelbare $[\text{Ar}]3d4s$ -Konfiguration hinterläßt, die sich wie ein Ion mit zwei ungepaarten Valenz-Elektronen verhält, was solange instabil ist, bis auch diese Elektronen mit einem Halogen gebunden sind. So kann man rein anschaulich, ohne explizite Simulationen, erklären, warum es weder Scandium-mono-, noch Scandium-di-halogenide, sondern nur Scandium-tri-halogenide gibt. Existent ist jedoch die Verbindung ScH_2 , welche als einzelnes Molekül nur zwei gemeinsame Elektronenpaare gebildet hat, deren Bindung viel kovalenter als die zu einem Halogen ist. In einer späteren Arbeit könnte diese Verbindung mit der hier entwickelten Theorie analysiert werden.

4.2.1 Die Multipolentwicklung des Ligandenfeldes

Sobald ein Elektron in einem Orbital des Ausgangs-Hamilton-Operators $\hat{\mathcal{H}}_0$ in das Ligandenfeld der beiden X^- -Ionen gebracht wird, bleibt von dessen Symmetrie nur jene des Ligandenfeldes übrig. Die entarteten reellen Orbitale werden

entsprechend aufgespalten. Um die Aufspaltung leichter berechnen zu können, werden wir den Ligandenfeldoperator (4.1.6):

$$\hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(\vec{r}) = \int d\tau_{\vec{R}} \frac{\rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}|} = \sum_{\vec{R}_{Lig.}} \frac{Z_{Lig.}}{|\vec{R}_{Lig.} - \vec{r}|} = \frac{Z_X}{|\vec{r} - R\vec{e}_z|} + \frac{Z_X}{|\vec{r} + R\vec{e}_z|} \quad (4.2.4)$$

in Basisfunktionen irreduzibler Darstellungen der $O(3)$ -Gruppe (Kugelflächenfunktionen) entwickeln, was möglich ist und in der Elektrostatik als **sphärische Multipolentwicklung** bezeichnet wird. Diese Multipolentwicklung wird hier mehrfach gebraucht, weshalb ich sie im folgenden noch einmal explizit durchführe.

Unter der Multipolentwicklung versteht man die Aufteilung des Potentials einer allgemeinen Ladungsverteilung:

$$V(\vec{r}) = \int d\tau_{\vec{R}} \frac{\rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}|}$$

in eine Summe von Momenten (Monopol, Dipol, Quadrupol, usw.), durch die Entwicklung des sogenannten **reziproken Radius**:

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad (4.2.5)$$

im obigen Integral. Das obige Integral deckt auch eine diskrete Ladungsverteilung ab, indem man die Dirac'sche Deltafunktion verwendet:

$$\rho_{diskret}(\vec{R}) = \sum_{Z_i} Z_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_{Z_i}) . \quad (4.2.6)$$

Der **reziproke Radius** kommt nicht nur im Ligandenfeld-, sondern auch im Elektron-Elektron-Term des Hamiltonians vor. Die Multipolentwicklung kann man in drei Schritte unterteilen.

1. Anwendung des Cosinus-Satzes:

Der erste Schritt ist die Anwendung des **Cosinus-Satzes** auf den reziproken Radius. Es gilt:

$$|\vec{r} - \vec{R}| = R \sqrt{1 + \left| \frac{r}{R} \right|^2 - 2 \left| \frac{r}{R} \right| \cos(\angle(\vec{R}, \vec{r}))} ,$$

wobei r und R die Beträge der beiden Vektoren \vec{r} und \vec{R} sind. Die Größe $\angle(\vec{R}, \vec{r})$ ist der Winkel zwischen \vec{R} und \vec{r} . Damit folgt für den reziproken Radius:

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} = \frac{1}{R \sqrt{1 + \left| \frac{r}{R} \right|^2 - 2 \left| \frac{r}{R} \right| \cos(\beta)}} \quad \text{mit} \quad \beta := \angle(\vec{R}, \vec{r}) . \quad (4.2.7)$$

2. Entwicklung der Wurzel:

Im zweiten Schritt identifiziert man die **erzeugende Gleichung der Legendre Polynome**:

$$\frac{1}{\sqrt{1-2ab+a^2}} = \sum_{k=0}^{\infty} a^k P_k(b) \quad \text{für } |a| < 1.$$

Damit folgt:

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \beta) \quad (4.2.8)$$

mit der Definition:

$$(r_{<}, r_{>}) := \begin{cases} (r, R) & \text{für } r < R \\ (R, r) & \text{für } R < r \end{cases} \quad (4.2.9)$$

und $\beta := \angle(\vec{R}, \vec{r})$. Die Größe $r_{<}$ ist der kleinere und $r_{>}$ der größere der beiden Beträge r und R und mußte wegen der Konvergenz benutzt werden, da immer $|r_{<}/r_{>}| < 1$ gilt.

3. Einsetzen von Kugelflächenfunktionen:

Der obige Ausdruck würde in diesem Fall schon ausreichen, da aber später noch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit dieser Entwicklung vereinfacht werden muß, entwickelt man noch jedes Legendre-Polynom in Kugelflächenfunktionen. Dazu verwendet man das **Additionstheorem der Kugelflächenfunktionen**:

$$P_k(\cos \beta) := \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k (Y_{km}(\Theta, \Phi))^* Y_{km}(\theta, \phi),$$

wobei $Y_{km}^* = (-1)^m Y_{k-m}$ gilt. Die Argumente der beiden Kugelflächenfunktionen enthalten jeweils die Winkel der Kugelkoordinaten der beiden Vektoren $\vec{R} = (R, \Theta, \Phi)$ und $\vec{r} = (r, \theta, \phi)$ im selben Koordinatensystem. Ich gehe davon aus, daß dieses Theorem bekannt ist, falls nicht, findet man es mit der kompletten Entwicklung des reziproken Radius in dem Buch von J. D. Jackson [19] oder in dem immer noch fast unschlagbaren Klassiker über Übergangsmetall-Ionen und Ligandenfeldtheorie [20] von 1964. Setzt man dies in (4.2.8) ein, dann erhält man den endgültigen Ausdruck für den reziproken Abstand:

$$\frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k (Y_{km}(\Theta, \Phi))^* Y_{km}(\theta, \phi) \quad (4.2.10)$$

mit den obigen Definitionen. Diese Entwicklung wird hier mit sogenannten **renormierten Kugelflächenfunktionen**:

$$C_m^{(k)}(\theta, \phi) := \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{km}(\theta, \phi), \quad \text{mit } (C_m^{(k)})^* = (-1)^m C_{-m}^{(k)} \quad (4.2.11)$$

einfach als:

$$\frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} \sum_{m=-k}^k (C_m^{(k)}(\Theta, \Phi))^* C_m^{(k)}(\theta, \phi) \quad (4.2.12)$$

geschrieben. Mit dieser Entwicklung ist ein großer Schritt getan, denn das Ergebnis ist eine Summe von Termen, in denen die Kugelkoordinaten der beiden Vektoren separiert sind. Diese Entwicklung vereinfacht die theoretische Betrachtung erheblich, man kann sagen, daß sie so erst möglich wird. Der Ligandenfeld-Term im Hamilton-Operator (4.2.4) kann auf diese Weise für den Fall $\mathbf{r} < \mathbf{R}$ in die Form:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(\vec{r} = (r, \theta, \phi)) = - \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k r^k L_{km} Y_{km}(\theta, \phi) \quad (4.2.13)$$

entwickelt werden, wobei die Größe:

$$L_{km}(\vec{R} = (R, \Theta, \Phi)) := - \frac{4\pi}{2k+1} \int d\tau_{\vec{R}} \frac{\rho(\vec{R})(Y_{km}(\Theta, \Phi))^*}{R^{k+1}} \quad (4.2.14)$$

der sogenannte **Ligandenfeldfaktor** ist, der keine Elektronenkoordinaten enthält. Der Ligandenfeldfaktor lautet im Fall diskreter Punktladungen Z_i an den Orten $\vec{R}_{Z_i} = (R_{Z_i}, \Theta_{Z_i}, \Phi_{Z_i})$:

$$L_{km} := - \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{Z_i} \frac{Z_i \cdot (Y_{km}(\Theta_{Z_i}, \Phi_{Z_i}))^*}{R_{Z_i}^{k+1}}. \quad (4.2.15)$$

Er ist eigentlich nur für $r < R$ definiert, denn für den Fall $\mathbf{r} > \mathbf{R}$ müssen die Radien entsprechen vertauscht werden. Er wird im Fall gleichartiger Liganden, die sich alle im selben Abstand vom Zentralatom befinden, unter Benutzung des **Ligandenformfaktors** γ_k geschrieben:

$$L_{km} := \gamma_k \sum_{Z_i} Y_{km}(\Theta_{Z_i}, \Phi_{Z_i})^*, \quad (4.2.16)$$

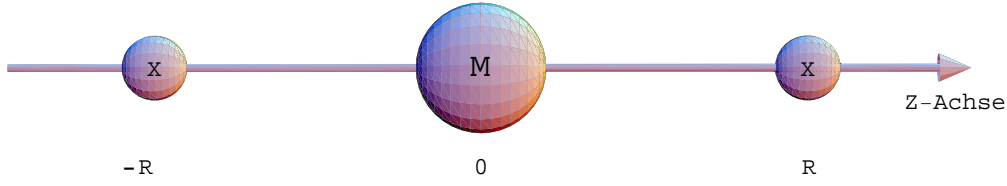
wobei γ_k nur von der Form und dem gleichen Abstand der Liganden abhängt. Der **Ligandenformfaktor** γ_k lautet für **Punktladungen**:

$$\gamma_k(Monopol) = - \frac{4\pi}{2k+1} \frac{q}{R^{k+1}} \quad (4.2.17)$$

und für **Dipole**:

$$\gamma_k(Dipol) = 4\pi \frac{k+1}{2k+1} \frac{\mu}{R^{k+2}}. \quad (4.2.18)$$

Nun soll die Multipolentwicklung für den hier vorliegenden Fall durchgeführt und die obigen Größen identifiziert werden, wobei man hier von Punktladungen als Liganden ausgeht.

Abbildung 4.1: Das MX_2 -System

Nun zurück zum hier vorliegenden MX_2 -Problem, welches die in Abbildung 4.1 skizzierte Symmetrie besitzt. Das Ligandenfeld wird von zwei Punktladungen (Monopole) der Größe $Z_X \approx 1$ erzeugt, die diametral im Abstand R vom Ursprung auf der z -Achse zu finden sind. In diesem Fall ist es einfacher, direkt die Entwicklung (4.2.8) zu benutzen und:

$$P_k(\cos \theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k0} = C_0^{(k)}(\theta) =: C_0^{(k)}(\theta, \phi) \quad (4.2.19)$$

einzusetzen, wobei die Kugelflächenfunktionen $Y_{km}(\theta, \phi)$ und $C_m^{(k)}(\theta, \phi)$ mit $m = 0$ **nicht vom Azimutalwinkel abhängen!** Da die Ladungen auf der z -Achse liegen und die Winkel zwischen \vec{R}_1 , \vec{R}_2 und dem Elektronen-Ortsvektor einfach θ und $\pi - \theta$ sind, ist die gesuchte Ligandenfeld-Entwicklung so bereits gefunden:

$$\frac{Z_X}{|\vec{r} - R\vec{e}_z|} = \frac{Z_X}{r_>} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_<}{r_>}\right)^k C_0^{(k)}(\theta, \phi) \quad (4.2.20)$$

$$\frac{Z_X}{|\vec{r} + R\vec{e}_z|} = \frac{Z_X}{r_>} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left(\frac{r_<}{r_>}\right)^k C_0^{(k)}(\theta, \phi). \quad (4.2.21)$$

Bei der Zusammenfassung der beiden Terme fallen die Summanden mit ungeradem k und ungerader Parität weg und es ergibt sich ein günstiger Ausdruck für den Ligandenfeld-Term:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Lig.}}(\vec{r}) = \frac{Z_X}{|\vec{r} - R\vec{e}_z|} + \frac{Z_X}{|\vec{r} + R\vec{e}_z|} = 2Z_X \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_<^{2l}}{r_>^{2l+1}} C_0^{(2l)}(\theta, \phi), \quad (4.2.22)$$

wobei auch hier beachtet werden muß, daß $C_0^{(2l)}(\theta, \phi)$ **nicht von ϕ abhängt**, sondern nur rein formal in den Ausdruck aufgenommen wurde, um die Standard-Form der Kugelflächenfunktionen zu verwenden. Die beiden Größen $(r_<, r_>)$ sind, wie bereits gesagt, als (r, R) für $r < R$ und (R, r) für $R < r$ definiert. Die ersten drei Terme lauten:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Lig.}}(\vec{r}) = 2Z_X \frac{1}{r_>} C_0^{(0)} + 2Z_X \frac{r_<^2}{r_>^3} C_0^{(2)} + 2Z_X \frac{r_<^4}{r_>^5} C_0^{(4)} + \dots \quad (4.2.23)$$

Vergleicht man diese Form mit (4.2.13) im Fall $r < R$, so identifiziert man die Ligandenfeldfaktoren als:

$$L_{km} = \begin{cases} \gamma_k(Y_{k0}(0,0) + Y_{k0}(\pi,0)) & \text{für } m = 0, k = 0, 2, 4, \dots \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases} \quad (4.2.24)$$

wobei normale Kugelflächenfunktionen Verwendung finden und:

$$Y_{2l0}(0,0) = Y_{2l0}(\pi,0) = \sqrt{\frac{4l+1}{4\pi}} \quad (4.2.25)$$

mit dem Ligandenformfaktor für Punktladungen (4.2.17) als:

$$\gamma_k := -Z_X \frac{4\pi}{2k+1} \frac{1}{R^{k+1}} \quad (4.2.26)$$

identifiziert wurde. Da die Definitionen der L_{km} 's und der γ_k 's für den Fall $r < R$ gedacht sind, werde ich die **endgültige Entwicklung des Ligandenfeldterms** in der allgemeineren Form:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Lig.}}(\vec{r}) = \frac{Z_X}{|\vec{r} - R\vec{e}_z|} + \frac{Z_X}{|\vec{r} + R\vec{e}_z|} = 2Z_X \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{2l}}{r_{>}^{2l+1}} C_0^{(2l)}(\theta, \phi), \quad (4.2.27)$$

schreiben. Vergleicht man die obige Entwicklung mit den Basisfunktionen der irred. Darstellungen von $D_{\infty h}$, so erkennt man, daß diese Summe aus den Basisfunktionen $C_0^{(2l)}$ oder auch Y_{2l0} der Darstellung Σ_g^+ besteht und somit der ganze Term zur voll-symmetrischen Darstellung Σ_g^+ gehört. Das ist nicht verwunderlich, da die Anordnung der Ladungen invariant unter allen Transformationen von $D_{\infty h}$ ist. Also ist seine Symmetrie geringer, als die von $\hat{\mathcal{H}}_0$, welcher symmetrisch bezüglich aller Rotationen ist und somit zur S-Darstellung von $O(3)$ gehört.

Diese Multipol-Entwicklung kann ebensogut auch für ionisch gebundene Moleküle vom Typ MX verwendet werden. Die Annahme der Strukturlosigkeit des Bindungspartners wird manchmal teilweise rückgängig gemacht, indem man die durch die Bindung entstandenen Valenzorbitale des Zentralatoms oder "Problematoms" wieder als Molekülorbitale annimmt, die nun doch Linearkombinationen mit dem X-Atom sind, aber im Ligandenfeld aufspalten! Diese Vorgehensweise ist raffiniert und kann kaum noch als Ligandenfeldmethode angesehen werden, zeigt aber die weiten Möglichkeiten, die sich mit einem "simplen" Bindungspartner eröffnen. Mit dieser Methode untersucht man Übergangsmetall-Verbindungen vom Typ MX, wie das in vielen Publikationen geschehen ist, die in [21] am Beispiel der Elemente H-F für X zusammengefasst und erläutert worden sind. Auch dort werden nachfolgend numerische Betrachtungen des Moleküls gemacht. Diese Vorgehensweise hat mich für das hier betrachtete Problem inspiriert, obwohl diese Probleme von anderer Art sind.

4.2.2 Durchführung der Störungsrechnung

Nun sollen möglichst realistische Eigenfunktionen für den Hamilton-Operator:

$$\hat{\mathcal{H}}_{1e^-} = \hat{\mathcal{H}}_0(\vec{r}) + \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U(r) \right) + \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(\vec{r}) \quad (4.2.28)$$

gefunden werden, wobei im letzten Abschnitt:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(\vec{r}) = \frac{Z_X}{|\vec{r} - R\vec{e}_z|} + \frac{Z_X}{|\vec{r} + R\vec{e}_z|} = 2Z_X \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{2l}}{r_{>}^{2l+1}} C_0^{2l}(\theta, \phi) \quad (4.2.29)$$

herausgefunden wurde. Wie bereits gesagt, wird von den Orts-Wellenfunktionen:

$$\phi_k(\vec{r}) = R_{n_k l_k}(r) \cdot Y_{l_k m_k}^r(\theta, \phi) \quad (4.2.30)$$

mit den reellen Orbitalen aus (3.3.39) ausgegangen, welche Eigenfunktionen des Ausgangs-Hamiltonians $\hat{\mathcal{H}}_0$ sind. Dieser Operator ist invariant unter den Operationen der Rotations-Reflektionsgruppe $O(3)$ und seine Eigenfunktionen bilden die Basis für eine irreduzible Darstellung dieser Gruppe. Die Funktionen (4.2.30) werden nach diesen Darstellungen $D^{(l)}$ als s-, p-, d-, ..., Funktionen benannt und ihr Eigenwert ist $2l + 1$ -fach entartet, was der Dimension der irred. Darstellung entspricht (siehe 3.3.5). Es werden nur die ersten Sätze der Eigenfunktionen von $\hat{\mathcal{H}}_0$ betrachtet, welche ihren eigenen Namen bekommen:

Typ	Einteilchen-Orb.	neuer Name
4s-Orb.	ϕ_{4s0}	s
4p-Orbs.	$\phi_{4p0}, \phi_{4p1+}, \phi_{4p1-}$	p_0, p_{1+}, p_{1-}
3d-Orbs.	$\phi_{3d0}, \phi_{3d1+}, \phi_{3d1-}, \phi_{3d2+}, \phi_{3d2-}$	$d_0, d_{1+}, d_{1-}, d_{2+}, d_{2-}$

(4.2.31)

Die Hauptquantenzahl ist hier aus dem Atom-Hamilton-Operator übernommen und sagt an, welches Atom-Orbital im Rahmen der LFT modelliert wird. Es ist noch zu beachten, daß dies der Ortsanteil der Orbitale ist und aus jedem dieser Funktionen zwei Spin-Orbitale werden.

Der Term $\hat{\mathcal{H}}_{Lig.}$ in (4.2.28) drückt die Symmetrie auf die Untergruppe $D_{\infty h}$, unter deren Operationen er invariant ist. Aufgrund des Fehlens bestimmter Drehungen in der kleineren Symmetriegruppe $D_{\infty h}$ sind die einst irreduziblen Darstellungen nun reduzibel. Es findet eine Aufspaltung $O(3) \rightarrow D_{\infty h}$ statt, die im Abschnitt (3.5.1) bereits behandelt wurde und der Satz von atomaren Orbitalen $\phi_k(\vec{r})$ bildet eine Basis für eine zerlegbare reduzible Darstellung von $D_{\infty h}$. Als Valenz-Orbitale werden hier nur s- und d-Orbitale betrachtet, die folgende Darstellungen bilden:

$$\begin{aligned} s^g(s) &\rightarrow \sigma_g^+(s) \\ p^u(p_0, p_{1+}, p_{1-}) &\rightarrow \sigma_u^+(p_0) \oplus \pi_u(p_{1+}, p_{1-}) \\ d^g(d_0, d_{1+}, d_{1-}, d_{2+}, d_{2-}) &\rightarrow \sigma_g^+(d_0) \oplus \pi_g(d_{1+}, d_{1-}) \oplus \delta_g(d_{2+}, d_{2-}) \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.2.32)$$

Man erkennt, daß die **p-Orbitale keine Darstellung mit den s- und d-Orbitalen gemeinsam haben, da ihre Parität ungerade ist**. Aus diesem Grund gibt es keine Linearkombinationen zwischen den 4p-Orbitalen und den 4s- und 3d-Orbitalen in linearer Symmetrie mit Inversionszentrum ($D_{\infty h}$). Die von der Theorie untersuchten Vorgänge beschränken sich somit auf die direkten Valenzschalen, und das in guter Näherung. Die atomaren Orbitale werden in die obigen Pakete in den Klammern aufgeteilt und bilden dann die symmetrieadaptierten Linearkombinationen, wobei glücklicherweise im Falle der $D_{\infty h}$ -Symmetrie nicht allzusehr linearkombiniert werden muß. Zur leichteren Verwendung gebe ich im folgenden die reellen Orbitale ϕ_i als Linearkombinationen aus komplexen Orbitalen nach (3.3.39) an, die man am fehlenden Vorzeichen nach der Quantenzahl erkennt.

$$\begin{aligned}
d_{2+} &:= \phi_{3d2+} = R_{3d}Y_{22+}^r = R_{3d} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22} + Y_{2-2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 + d_{-2}) \\
d_{2-} &:= \phi_{3d2-} = R_{3d}Y_{22-}^r = R_{3d} \cdot \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{22} - Y_{2-2}) = \frac{1}{i\sqrt{2}}(d_2 - d_{-2}) \\
d_{1+} &:= \phi_{3d1+} = R_{3d}Y_{21+}^r = R_{3d} \cdot \frac{-1}{\sqrt{2}}(Y_{21} - Y_{2-1}) = \frac{-1}{\sqrt{2}}(d_1 - d_{-1}) \\
d_{1-} &:= \phi_{3d1-} = R_{3d}Y_{21-}^r = R_{3d} \cdot \frac{-1}{i\sqrt{2}}(Y_{21} + Y_{2-1}) = \frac{-1}{i\sqrt{2}}(d_1 + d_{-1}) \\
d_0 &:= \phi_{3d0} = R_{3d}Y_{20}^r = R_{3d}Y_{20} = d_0 \\
p_{1+} &:= \phi_{4p1+} = R_{4p}Y_{11+}^r = R_{4p} \cdot \frac{-1}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) = \frac{-1}{\sqrt{2}}(d_1 - d_{-1}) \\
p_{1-} &:= \phi_{4p1-} = R_{4p}Y_{11-}^r = R_{4p} \cdot \frac{-1}{i\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = \frac{-1}{i\sqrt{2}}(d_1 + d_{-1}) \\
p_0 &:= \phi_{4p0} = R_{4p}Y_{10}^r = R_{4p}Y_{10} = p_0 \\
s &:= \phi_{4s0} = R_{4s}Y_{00}^r = R_{4s}Y_{00} = s
\end{aligned} \tag{4.2.33}$$

Hier sollen zwar nur s- und d-Orbitale benutzt werden, aber der Vollständigkeit halber habe ich auch die p-Orbs. mit angegeben. Mit dieser Unterteilung der Basisfunktionen wird die Stör-Matrix ausgerechnet und daraus die Energiekorrekturen zu den ungestörten Energien E_0 bestimmt.

Die Störmatrix ist die Matrix des Ligandenfeld-Terms $\hat{\mathcal{H}}_{Lig.}$ in der Basis der gewählten Einteilchen-Orbitale. Sie zerfällt in drei Blöcke entlang der Hauptdiagonalen, wobei der Grund für das Verschwinden der koppelnden Matrixelemente der selbe ist, wie bei den Auswahlregeln (siehe 3.1.2). Nur ein (vollsymmetrisches) Integral über den vollsymmetrischen Σ_g^+ -Anteil einer Darstellung ist von Null verschieden, wobei hier der Operator $\hat{\mathcal{H}}_{Lig.}$ eine Basisfunktion für Σ_g^+ ist, weshalb es nur noch auf die mit ihm integrierten Funktionen ankommt. Das direkte Produkt der Darstellungen, zu denen die Funktionen im Integranden gehören, muß die vollsymmetrische Darstellung (Σ_g^+) enthalten, sonst ist das Integral identisch Null (siehe 3.1.2). Ich berechne die Störmatrix nach:

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3r (\vec{\phi}^T)^* \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} \vec{\phi} \quad \text{mit} \quad \vec{\phi} := (d_{2+}, d_{2-}, d_{1+}, d_{1-}, d_0, s) , \tag{4.2.34}$$

wobei Basisfunktionen üblicherweise in Zeilenvektoren stehen. Die Symmetrie des Ligandenfeld-Terms ist:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Lig.} \hat{=} \Sigma_g^+$$

und die irred. Darstellungen sind im Zeilenvektor $\vec{\phi}$ in der Reihenfolge:

$$\vec{\phi} := (d_{2+}, d_{2-}, d_{1+}, d_{1-}, d_0, s) \hat{=} (\delta_g, \pi_g, \sigma_g^+, \sigma_g^+) \quad (4.2.35)$$

vertreten, was auf folgende Verteilung der Symmetrien in der Störmatrix führt:

$$\mathcal{H}_{Lig.} = \begin{pmatrix} \delta_g \times \Sigma_g^+ \times \delta_g & \delta_g \times \Sigma_g^+ \times \pi_g & \delta_g \times \Sigma_g^+ \times \sigma_g^+ \\ \pi_g \times \Sigma_g^+ \times \delta_g & \pi_g \times \Sigma_g^+ \times \pi_g & \pi_g \times \Sigma_g^+ \times \sigma_g^+ \\ \sigma_g \times \Sigma_g^+ \times \delta_g & \sigma_g \times \Sigma_g^+ \times \pi_g & \sigma_g \times \Sigma_g^+ \times \sigma_g^+ \end{pmatrix}. \quad (4.2.36)$$

Nun verschwinden alle Nebendiagonal-Blöcke, denn das direkte Produkt der drei Darstellungen muß Σ_g^+ enthalten, um nicht identisch Null zu sein, was nur im Fall der diagonalen Blöcke erfüllt ist (siehe 3.1.10 mit 3.4.64 und 3.4.78). Zum Beispiel lautet das Kronecker-Produkt für den ersten Nebendiagonal-Block:

$$\delta_g \times \Sigma_g^+ \times \pi_g = \delta_g \times \Pi_g = \Pi_g \oplus \Phi_g,$$

was kein Σ_g^+ enthält, weshalb sein Integral über einen symmetrischen Integrationsbereich verschwinden muß. Die drei von Null verschiedenen Blöcke der Störmatrix lauten dann:

$$\text{“}\delta_g\text{-Block”} : \begin{pmatrix} \langle d_{2+} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2+} \rangle & \langle d_{2+} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2-} \rangle \\ \langle d_{2-} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2+} \rangle & \langle d_{2-} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2-} \rangle \end{pmatrix} \quad (4.2.37)$$

$$\text{“}\pi_g\text{-Block”} : \begin{pmatrix} \langle d_{1+} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{1+} \rangle & \langle d_{1+} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{1-} \rangle \\ \langle d_{1-} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{1+} \rangle & \langle d_{1-} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{1-} \rangle \end{pmatrix} \quad (4.2.38)$$

$$\text{“}\sigma_g^+\text{-Block”} : \begin{pmatrix} \langle d_0 | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_0 \rangle & \langle d_0 | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | s \rangle \\ \langle s | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_0 \rangle & \langle s | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | s \rangle \end{pmatrix}. \quad (4.2.39)$$

Die durch die Symmetrie hervorgerufene Blockform der Störmatrix wird auch **Symmetrie-Faktorisierung** genannt.

Nun müssen die Matrixelemente, soweit es geht, ausgerechnet werden. Die Zustände sind die Funktionen (4.2.30) und der Operator ist (4.2.29). Es müssen Integrale der Form:

$$\begin{aligned} (\mathcal{H}_L)_{ij} &:= \dots \\ &= \int_0^\infty dr r^2 \int_\Omega d\Omega R_{n_i l_i}^*(r) (Y^r)_{l_i m_i}^*(\Omega) 2Z_X \sum_{l=0}^\infty \frac{r_{<}^{2l}}{r_{>}^{2l+1}} C_0^{(2l)}(\Omega) R_{n_j l_j}(r) Y_{l_j m_j}^r(\Omega) \\ &= 2Z_X \sum_{l=0}^\infty \int_0^\infty dr r^2 R_{n_i l_i}^*(r) \frac{r_{<}^{2l}}{r_{>}^{2l+1}} R_{n_j l_j}(r) \int_\Omega d\Omega (Y^r)_{l_i m_i}^*(\Omega) C_0^{(2l)}(\Omega) Y_{l_j m_j}^r(\Omega) \end{aligned} \quad (4.2.40)$$

ausgerechnet werden, wobei Ω hier der Winkelanteil der Kugelkoordinaten, also der Raumwinkel ist. In den Integralen kann man wegen der **Benutzung reeller Kugelflächenfunktionen die Konjugation weglassen**. Nun teilt man jeden Summanden in Radial- und Winkel-Integral auf, wobei die Radial-Integrale als **Punktladungsintegrale** bezeichnet werden und mit:

$$G_{ij}^k := \int_0^\infty dr r^2 R_{n_i l_i}^*(r) \frac{r^k}{r^{k+1}} R_{n_j l_j}(r) \quad (4.2.41)$$

abgekürzt als Parameter in der Rechnung bleiben. Diese Integrale sind in der Ligandenfeldtheorie bekannt und man kann zeigen, daß:

$$G^0 > G^2 > G^4 > \dots \quad (4.2.42)$$

gilt. Oft wird das Punktladungsintegral gleicher Radialfunktionen G_{ii}^k auf den Bereich $0 < r < R$ beschränkt und als:

$$G_{ii}^k \approx \frac{1}{R^{k+1}} \int_0^R dr r^2 R_{n_i l_i}^*(r) r^k R_{n_i l_i}(r) = \frac{\overline{r^k}}{R^{k+1}} \quad (4.2.43)$$

genähert, wobei diese $\overline{r^k}$'s öfters als die G^k 's zu finden sind und **Punktladungs-Radial-Integrale** oder einfach **Radial-Integrale** genannt werden. Zu diesen Radial-Integralen wird dann noch der approximative Zusammenhang:

$$\overline{r^k} = \int_0^R dr r^2 R_{n_i l_i}^*(r) r^k R_{n_i l_i}(r) \approx \int_0^\infty dr r^2 R_{n_i l_i}^*(r) r^k R_{n_i l_i}(r) = \langle r^k \rangle_{n_i l_i} \quad (4.2.44)$$

oder gleich:

$$G_{ii}^k \approx \frac{\langle r^k \rangle_{n_i l_i}}{R^{k+1}} \quad (4.2.45)$$

hergestellt. Diese Näherungen stellen den Bezug zu den quantenmechanischen Erwartungswerten $\langle r^k \rangle_{n_i l_i}$ her und werden oft zum anschaulichen Verständnis herangezogen. Hier bleiben diese Größen nur Parameter, die nicht getrennt bestimmt werden können, wie sich später herausstellen wird. Mit diesen Größen schreibt sich ein Matrixelement von \mathcal{H}_L als:

$$\begin{aligned} (\mathcal{H}_L)_{ij} &:= 2Z_X \sum_{l=0}^{\infty} G_{ij}^{2l} \int_{\Omega} d\Omega (Y^r)_{l_i m_i}^*(\Omega) C_0^{(2l)}(\Omega) Y_{l_j m_j}^r(\Omega) = \dots \\ &= 2Z_X \sum_{l=0}^{\infty} G_{ij}^{2l} \langle Y_{l_i m_i}^r | C_0^{(2l)} | Y_{l_j m_j}^r \rangle. \end{aligned} \quad (4.2.46)$$

Der Winkelanteil des Matrixelementes:

$$\begin{aligned}
\langle Y_{l_i m_i}^r | C_q^{(k)} | Y_{l_j m_j}^r \rangle &= \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \langle Y_{l_i m_i}^r | Y_{kq} | Y_{l_j m_j}^r \rangle \dots \\
&= \int_{\Omega} d\Omega (Y^r)_{l_i m_i}^*(\Omega) C_q^{(k)}(\Omega) Y_{l_j m_j}^r(\Omega) = \dots \\
&= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\phi Y_{l_i m_i}^r(\theta, \phi) C_q^{(k)}(\theta, \phi) Y_{l_j m_j}^r(\theta, \phi)
\end{aligned} \tag{4.2.47}$$

ist eine in der theor. Atomphysik weithin bekannte Größe für komplexe Orbitale, aber hier sind es reelle Kugelflächenfunktionen, die erst noch auf komplexe Y_{lm} 's zurückgeführt werden müssen.

Für **komplexe Kugelflächenfunktionen** gilt:

$$\begin{aligned}
\langle Y_{lm} | C_q^{(k)} | Y_{l'm'} \rangle &= \langle l_i m_i | C_q^{(k)} | l' m' \rangle = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \langle Y_{lm} | Y_{kq} | Y_{l'm'} \rangle \dots \\
&= \int_{\Omega} d\Omega Y_{lm}^*(\Omega) C_q^{(k)}(\Omega) Y_{l'm'}(\Omega) = \dots \\
&= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) C_q^{(k)}(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \dots \\
&= \delta_{q, m-m'} c^k(lm, l'm') ,
\end{aligned} \tag{4.2.48}$$

wobei die c^k 's durch Clebsch-Gordan-Koeffizienten der Drehgruppe $SO(3)$, oder besser, durch die zugehörigen $3j - \text{Symbole}$ (siehe 3.3.29) ausgedrückt werden können. Es gilt:

$$\begin{aligned}
c^k(lm, l'm') &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{k, m-m'}(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \\
\dots &= (-1)^{-m} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & m-m' & m' \end{pmatrix} ,
\end{aligned} \tag{4.2.49}$$

was ich hier ohne Beweis angebe, da diese Koeffizienten ein Standard aus der Atomphysik sind und in jedem Fachbuch nachlesbar sind, wie zum Beispiel in [14] von Robert D. Cowan. Aufgrund der Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen, die eng mit der Clebsch-Gordan-Entwicklung für Darstellungen von $SO(3)$ verbunden sind, verschwinden alle Koeffizienten $c^k(lm, l'm')$, für die **nicht** die sog. Dreiecksrelation:

$$|l - l'| \leq k \leq l + l' \tag{4.2.50}$$

gilt, welche aus der Addition zweier Drehimpulse bekannt ist und:

$$k + l + l' \text{ gerade} \tag{4.2.51}$$

ist. Bei Vertauschung der Drehimpulse gilt:

$$c^k(l'm', lm) = (-1)^{m-m'} c^k(lm, l'm') . \tag{4.2.52}$$

Aufgrund der Dreiecksrelation (4.2.50) bestehen die berechneten Matrixelemente nur aus einer **endlichen Zahl von Termen**, denn die Beschränkung auf s- und d-Orbitale läßt keine höheren Ordnungen als $k = 4$ von (4.2.29) beitragen - die Reihe bricht ab!

Bevor man die c^k 's jedesmal neu berechnet, macht es Sinn eine Tabelle zu erstellen, was dadurch vereinfacht wird, daß hier und auch später nur s- und d-Orbitale betrachtet werden. Die Tabelle der benötigten Koeffizienten lautet:

l	l'	m	m'	$k = 0$	$k = 2$	$k = 4$
s	s	0	0	+1	0	0
s	d	0	± 2	0	$+1/\sqrt{5}$	0
s	d	0	± 1	0	$-1/\sqrt{5}$	0
s	d	0	0	0	$+1/\sqrt{5}$	0
d	d	± 2	± 2	+1	$-2/7$	$+1/21$
d	d	± 2	± 1	0	$+\sqrt{6}/7$	$-\sqrt{5}/21$
d	d	± 2	0	0	$-2/7$	$+\sqrt{15}/21$
d	d	± 1	± 1	+1	$+1/7$	$-4/21$
d	d	± 1	0	0	$+1/7$	$+\sqrt{30}/21$
d	d	0	0	+1	$+2/7$	$+6/21$
d	d	± 2	∓ 2	0	0	$+\sqrt{70}/21$
d	d	± 2	∓ 1	0	0	$-\sqrt{35}/21$
d	d	± 1	∓ 1	0	$-\sqrt{6}/7$	$-\sqrt{40}/21$

(4.2.53)

Mit Hilfe dieser Tabelle können nun die Matrixelemente direkt berechnet werden. Also zu den Matrixelementen.

Der δ_g -Block:

In der folgenden Rechnung ersetze ich die reellen Orbitale nach (4.2.33) durch komplexe, da für diese der Winkelanteil der Matrixelemente aus der obigen Tabelle (4.2.53) abgelesen werden kann. Die Ersetzung der Orbitale erfolgt in Matrix-Form:

$$(d_{2+}, d_{2-}) = (d_2, d_{-2}) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix} = (d_2, d_{-2}) \mathcal{U}_\delta . \tag{4.2.54}$$

Die reellen Orbitale werden nach:

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3r \begin{pmatrix} d_{2+} \\ d_{2-} \end{pmatrix} \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(d_{2+}, d_{2-}) = \mathcal{U}_\delta^\dagger \left(\int_{\mathbb{R}^3} d^3r \begin{pmatrix} d_{2+}^* \\ d_{2-}^* \end{pmatrix} \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(d_{2+}, d_{2-}) \right) \mathcal{U}_\delta \quad (4.2.55)$$

ersetzt, woraus:

$$\begin{pmatrix} \langle d_{2+} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2+} \rangle & \langle d_{2+} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2-} \rangle \\ \langle d_{2-} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2+} \rangle & \langle d_{2-} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2-} \rangle \end{pmatrix} = \mathcal{U}_\delta^\dagger \begin{pmatrix} \langle d_{2+} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2+} \rangle & \langle d_{2+} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2-} \rangle \\ \langle d_{2-} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2+} \rangle & \langle d_{2-} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2-} \rangle \end{pmatrix} \mathcal{U}_\delta \quad (4.2.56)$$

folgt. Dieser Block wird nur mit Matrixelementen zwischen d-Orbitalen erzeugt, weshalb aufgrund der Dreiecksrelation (4.2.50) nur Ligandenfeld-Summanden bis $C_0^{(4)}$ berücksichtigt werden müssen. Die Diagonalelemente sind beide gleich:

$$\begin{aligned} \langle d_{\pm 2} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{\pm 2} \rangle &= 2Z_X (G_{dd}^0 \langle Y_{2\pm 2} | C_0^{(0)} | Y_{2\pm 2} \rangle + G_{dd}^2 \langle Y_{2\pm 2} | C_0^{(2)} | Y_{2\pm 2} \rangle + \dots \\ &\dots + G_{dd}^4 \langle Y_{2\pm 2} | C_0^{(4)} | Y_{2\pm 2} \rangle) = 2Z_X (G_{dd}^0 - \frac{2}{7} G_{dd}^2 + \frac{1}{21} G_{dd}^4), \end{aligned} \quad (4.2.57)$$

wobei die G_{ij}^k 's aus (4.2.41) verwendet wurden. Die Nebendiagonalelemente der rechten Seite von (4.2.56) sind beide Null, wegen:

$$\langle Y_{lm} | C_0^{(k)} | Y_{l'm'} \rangle = \delta_{m,m'} c^k(lm, l'm'). \quad (4.2.58)$$

Zuletzt wird mit \mathcal{U}_δ transformiert, was die Matrix unverändert läßt. Der δ_g -Block lautet:

$$\begin{pmatrix} \langle d_{2+} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2+} \rangle & \langle d_{2+} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2-} \rangle \\ \langle d_{2-} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2+} \rangle & \langle d_{2-} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2-} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{d\delta, d\delta} & 0 \\ 0 & e_{d\delta, d\delta} \end{pmatrix} \quad (4.2.59)$$

mit:

$$e_{d\delta, d\delta} = \langle d_{2\pm} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{2\pm} \rangle = 2Z_X (G_{dd}^0 - \frac{2}{7} G_{dd}^2 + \frac{1}{21} G_{dd}^4) =: A_0 - 4A_2 + 2A_4, \quad (4.2.60)$$

wobei:

$$A_0 := 2Z_X G_{dd}^0, \quad A_2 := \frac{Z_X}{7} G_{dd}^2, \quad A_4 := \frac{Z_X}{21} G_{dd}^4 \quad (4.2.61)$$

definiert wurde.

Der π_g -Block:

Die Vorgehensweise für den π_g -Block der Störungsmatrix ist die selbe wie im δ_g -Fall, aber hier lautet die Transformationsmatrix:

$$(d_{1+}, d_{1-}) = (d_1, d_{-1}) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 & i \\ 1 & i \end{pmatrix} = (d_1, d_{-1}) \mathcal{U}_\pi. \quad (4.2.62)$$

Daraus folgt der π_g -Block zu:

$$\begin{pmatrix} \langle d_{1+} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{1+} \rangle & \langle d_{1+} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{1-} \rangle \\ \langle d_{1-} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{1+} \rangle & \langle d_{1-} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{1-} \rangle \end{pmatrix} = \mathcal{U}_\delta^\dagger \begin{pmatrix} \langle d_1 | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_1 \rangle & \langle d_1 | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{-1} \rangle \\ \langle d_{-1} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_1 \rangle & \langle d_{-1} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{-1} \rangle \end{pmatrix} \mathcal{U}_\delta . \quad (4.2.63)$$

Auch hier tragen aufgrund der Dreiecksrelation (4.2.50) nur Ligandenfeld-Summanden bis $C_0^{(4)}$ bei, und die identischen Nebendiagonalelemente verschwinden wegen (4.2.58). Es bleiben die beiden identischen Diagonalelemente:

$$\begin{aligned} \langle d_{\pm 1} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{\pm 1} \rangle &= 2Z_X (G_{dd}^0 \langle Y_{2\pm 1} | C_0^{(0)} | Y_{2\pm 1} \rangle + G_{dd}^2 \langle Y_{2\pm 1} | C_0^{(2)} | Y_{2\pm 1} \rangle + \dots \\ &\dots + G_{dd}^4 \langle Y_{2\pm 1} | C_0^{(4)} | Y_{2\pm 1} \rangle) = 2Z_X (G_{dd}^0 + \frac{1}{7} G_{dd}^2 - \frac{4}{21} G_{dd}^4) . \end{aligned} \quad (4.2.64)$$

Daraus folgt der π_g -Block zu:

$$\begin{pmatrix} \langle d_{1+} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{1+} \rangle & \langle d_{1+} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{1-} \rangle \\ \langle d_{1-} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{1+} \rangle & \langle d_{1-} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{1-} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{d\pi, d\pi} & 0 \\ 0 & e_{d\pi, d\pi} \end{pmatrix} \quad (4.2.65)$$

mit:

$$e_{d\pi, d\pi} = \langle d_{1\pm} | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_{1\pm} \rangle = 2Z_X (G_{dd}^0 + \frac{1}{7} G_{dd}^2 - \frac{4}{21} G_{dd}^4) =: A_0 + 2A_2 - 8A_4 , \quad (4.2.66)$$

wobei die A_i 's aus (4.2.61) benutzt wurden.

Der σ_g^+ -Block:

Zuletzt nun zu dem etwas schwierigeren σ_g^+ -Block. Hier müssen drei von Null verschiedene Matrixelemente ausgerechnet werden, nämlich die beiden verschiedenen Diagonalelemente und eins der beiden identischen Nebendiagonalelemente. Der Vorteil dieser Symmetrie liegt in der Übereinstimmung der reellen mit den komplexen Orbitalen $Y_{l0}^r = Y_{l0}$, was die Transformation spart. Der σ_g^+ -Block lautet:

$$\begin{pmatrix} \langle d_0 | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_0 \rangle & \langle d_0 | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | s \rangle \\ \langle s | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_0 \rangle & \langle s | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | s \rangle \end{pmatrix} . \quad (4.2.67)$$

Das zweite Diagonalelement enthält nur s-Orbitale, weshalb nur der $C_0^{(0)}$ -Liganden-Term beiträgt:

$$\langle s | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | s \rangle = 2Z_X G_{ss}^0 \langle Y_{00} | C_0^{(0)} | Y_{00} \rangle = 2Z_X G_{ss}^0 c^0(00, 00) = 2Z_X G_{ss}^0 . \quad (4.2.68)$$

Das erste Diagonalelement enthält die d-Orbitale und somit muß die Ligandenfeld-Entwicklung bis $C_0^{(4)}$ berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} \langle d_0 | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_0 \rangle &= 2Z_X (G_{dd}^0 \langle Y_{20} | C_0^{(0)} | Y_{20} \rangle + G_{dd}^2 \langle Y_{20} | C_0^{(2)} | Y_{20} \rangle + G_{dd}^4 \langle Y_{20} | C_0^{(4)} | Y_{20} \rangle) \\ &\dots = 2Z_X (G_{dd}^0 + \frac{2}{7} G_{dd}^2 + \frac{6}{21} G_{dd}^4) . \end{aligned} \quad (4.2.69)$$

Zuletzt wird noch das ‘‘Hybridisierungs-Matrixelement’’ ausgerechnet, welches eine Mischung des 4s- mit dem 3d σ -Orbital bewirkt:

$$\begin{aligned} \langle d_0 | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | s \rangle &= \langle s | \hat{\mathcal{H}}_{Lig.} | d_0 \rangle = 2Z_X G_{ds}^2 \langle Y_{20} | C_0^{(2)} | Y_{00} \rangle = \dots \\ &= 2Z_X G_{ds}^2 c^2 (20, 00) = \frac{2Z_X}{\sqrt{5}} G_{ds}^2 . \end{aligned} \quad (4.2.70)$$

Insgesamt folgt der σ_g^+ -Block der Störmatrix zu:

$$\begin{pmatrix} e_{d\sigma, d\sigma} & e_{d\sigma, s\sigma} \\ e_{d\sigma, s\sigma} & e_{s\sigma, s\sigma} \end{pmatrix} \quad (4.2.71)$$

mit:

$$\begin{aligned} e_{d\sigma, d\sigma} &:= 2Z_X (G_{dd}^0 + \frac{2}{7} G_{dd}^2 + \frac{6}{21} G_{dd}^4) = A_0 + 4A_2 + 12A_4 \geq 0 \\ e_{s\sigma, s\sigma} &:= 2Z_X G_{ss}^0 = B_0 \geq 0 \\ e_{d\sigma, s\sigma} &:= \frac{2Z_X}{\sqrt{5}} G_{ds}^2 = ab_2 \geq 0 \end{aligned} \quad (4.2.72)$$

Die Energien der beiden entstehenden σ_g^+ -Orbitale erhält man durch diagonalisieren des σ_g^+ -Blocks der gesamten Hamilton-Matrix. Es ist hier zu beachten, daß, anders als in den obigen Fällen, hier die ungestörten Energien von $\hat{\mathcal{H}}_0$ unterschiedlich sind. Die ungestörten Energien seien:

$$\langle d_0 | \hat{\mathcal{H}}_0 | d_0 \rangle = E_{3d}, \quad \langle s | \hat{\mathcal{H}}_0 | s \rangle = E_{4s} . \quad (4.2.73)$$

Da in allen Übergangsmetall-Atomen immer zuerst die s-Elektronen abgelöst werden, und genau das auch hier geschehen ist, gehe ich davon aus, daß die Energie des 4s-Orbitals größer ist als die 3d-Energie, aber der Unterschied wird wohl nicht allzu groß sein:

$$E_{4s} > E_{3d} . \quad (4.2.74)$$

Zur Konstruktion der gemeinsamen Eigenfunktionen von $\hat{\mathcal{H}}_0$ und $\hat{\mathcal{H}}_{Lig.}$ muß die Hamilton-Matrix:

$$\begin{pmatrix} E_{3d} + e_{d\sigma, d\sigma} & e_{d\sigma, s\sigma} \\ e_{d\sigma, s\sigma} & E_{4s} + e_{s\sigma, s\sigma} \end{pmatrix} \quad (4.2.75)$$

diagonalisiert werden. Die Eigenwerte und -vektoren dieser Matrix können exakt angegeben werden, da es einen Drehwinkel θ_0 geben muß, mit dem die orthogonale Drehmatrix (aus $SO(2)$):

$$\mathcal{R}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.2.76)$$

die obige symmetrische Matrix diagonalisiert. Statt der Drehmatrix wird oft auch eine Drehspiegelung (aus $O(2)$):

$$\mathcal{S}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.2.77)$$

benutzt, welche den selben Effekt erzielt, aber im Gegensatz zur Drehung eine uneigentliche Transformation mit Determinante -1 ist. Andere orthogonale Matrizen existieren nicht, da die gesamte Gruppe aller orthogonalen Matrizen $O(2)$ aus diesen beiden Typen mit entsprechendem Winkel besteht. Die Eigensysteme sind identisch, das heißt, sie unterscheiden sich nur im Vorzeichen des zweiten Eigenvektors, was aber sowieso frei gewählt werden kann. Man erhält:

$$\begin{pmatrix} e_+ & 0 \\ 0 & e_- \end{pmatrix} = \mathcal{R}(\theta_0)^T \begin{pmatrix} E_{3d} + e_{d\sigma,d\sigma} & e_{d\sigma,s\sigma} \\ e_{d\sigma,s\sigma} & E_{4s} + e_{s\sigma,s\sigma} \end{pmatrix} \mathcal{R}(\theta_0) \quad (4.2.78)$$

mit:

$$\tan 2\theta_0 = \frac{2e_{d\sigma,s\sigma}}{E_{3d} + e_{d\sigma,d\sigma} - E_{4s} - e_{s\sigma,s\sigma}}. \quad (4.2.79)$$

Die allgemeine Betrachtung des Eigensystems einer reellen und symmetrischen 2d-Matrix führt auf einen möglichen Bereich dieses Winkels von:

$$-\frac{\pi}{4} \leq \theta_0 \leq \frac{\pi}{4}. \quad (4.2.80)$$

Die Eigenvektoren lassen sich als Spalten an der Transformationsmatrix ablesen:

$$\vec{v}_1 = \begin{pmatrix} \cos \theta_0 \\ \sin \theta_0 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_2 = \begin{pmatrix} \sin \theta_0 \\ -\cos \theta_0 \end{pmatrix}. \quad (4.2.81)$$

Ihre Zuordnung zum Eigenwert ist jedoch vom Vorzeichen des Winkels abhängig. Im hier vorliegenden Fall kann man sicher von $E_{4s} > E_{3d}$ und auch von:

$$E_{4s} + e_{s\sigma,s\sigma} - E_{3d} - e_{d\sigma,d\sigma} > 0 \quad (4.2.82)$$

ausgehen, womit der Winkel θ_0 wegen (4.2.79) kleiner als Null ist, und ich definiere:

$$\alpha = -\theta_0 \quad \text{mit} \quad 0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{4}, \quad (4.2.83)$$

wobei $\alpha \rightarrow \alpha - \frac{\pi}{2}$ die beiden Eigenvektoren austauscht. Falls (4.2.82) nicht gilt, müssen die beiden Eigenvektoren nämlich vertauscht werden und der andere Eigenvektor gehört zum kleineren Eigenwert. Die Energien können mit oder ohne Mischungswinkel immer mit klarer Reihenfolge angegeben werden. Der **kleinere Energieeigenwert** ist:

$$e_1 = \frac{1}{2} \left(E_{3d} + e_{d\sigma,d\sigma} + E_{4s} + e_{s\sigma,s\sigma} - \sqrt{(E_{3d} + e_{d\sigma,d\sigma} - E_{4s} - e_{s\sigma,s\sigma})^2 + 4e_{d\sigma,s\sigma}^2} \right) \quad (4.2.84)$$

oder alternativ:

$$e_1 = \frac{1}{2} (E_{3d} + e_{d\sigma,d\sigma} + E_{4s} + e_{s\sigma,s\sigma} - (E_{4s} + e_{s\sigma,s\sigma} - E_{3d} - e_{d\sigma,d\sigma})(1 + \Delta^2) \cos 2\alpha) \quad (4.2.85)$$

mit:

$$\Delta := \frac{2e_{d\sigma,s\sigma}}{|E_{3d} + e_{d\sigma,d\sigma} - E_{4s} - e_{s\sigma,s\sigma}|}. \quad (4.2.86)$$

Der Eigenvektor zum kleineren Eigenwert lautet:

$$\vec{v}_1(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ -\sin \alpha \end{pmatrix} \text{ für } \alpha > 0, \quad (4.2.87)$$

was dem **ersten Hybrid-Orbital**:

$$\sigma_1 := \cos \alpha \cdot d_0 - \sin \alpha \cdot s \quad (4.2.88)$$

entspricht. Der **größere Energieeigenwert** ist:

$$e_2 = \frac{1}{2} \left(E_{3d} + e_{d\sigma,d\sigma} + E_{4s} + e_{s\sigma,s\sigma} + \sqrt{(E_{3d} + e_{d\sigma,d\sigma} - E_{4s} - e_{s\sigma,s\sigma})^2 + 4e_{d\sigma,s\sigma}^2} \right) \quad (4.2.89)$$

oder:

$$e_2 = \frac{1}{2} (E_{3d} + e_{d\sigma,d\sigma} + E_{4s} + e_{s\sigma,s\sigma} + (E_{4s} + e_{s\sigma,s\sigma} - E_{3d} - e_{d\sigma,d\sigma})(1 + \Delta^2) \cos 2\alpha) \quad (4.2.90)$$

mit dem zugehörigen Eigenvektor:

$$\vec{v}_2(\alpha) = \begin{pmatrix} \sin \alpha \\ \cos \alpha \end{pmatrix} = \vec{v}_1(\alpha - \pi/2) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha - \pi/2) \\ -\sin(\alpha - \pi/2) \end{pmatrix} \text{ für } \alpha > 0, \quad (4.2.91)$$

was dem **zweiten Hybrid-Orbital**:

$$\sigma_2 := \sin \alpha \cdot d_0 + \cos \alpha \cdot s \quad (4.2.92)$$

entspricht. Aus den Komponenten der Eigenvektoren erhält man den Tangens des "Mischungswinkels" aus:

$$\tan \alpha = \frac{-v_{1y}}{v_{1x}} = \frac{v_{2x}}{v_{2y}} \quad (4.2.93)$$

und daraus die benötigten Trigonometrischen Funktionen:

$$\cos 2\alpha = \frac{1 - \tan^2 \alpha}{1 + \tan^2 \alpha}, \quad \tan 2\alpha = \frac{2 \tan \alpha}{1 - \tan^2 \alpha}. \quad (4.2.94)$$

Der Mischungswinkel α ist bei den hier gegebenen Voraussetzungen positiv und zwischen 0 und $\pi/4$. Falls der Winkel sein Vorzeichen ändert, dann tauschen die beiden **Eigenvektoren** ihre Zugehörigkeit, behalten aber ihre Form. Dieser Fall kann äquivalent durch den Winkelbereich $-\frac{\pi}{2} \leq \alpha \leq -\frac{\pi}{4}$ beschrieben werden, ohne daß die Eigenvektoren explizit vertauscht werden müssen.

4.2.3 Zusammenfassung der Ligandenfeld-Aufspaltung

Bevor ich zum Fall zweier Elektronen übergehe, werde ich die in diesem Abschnitt erhaltenen Ergebnisse zusammenfassen. Die Matrix des Eielektronen-Hamilton-Operators:

$$\hat{\mathcal{H}}_{1e^-} = \hat{\mathcal{H}}_0(\vec{r}) + \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U(r) \right) + \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(\vec{r}) \quad (4.2.95)$$

wurde im letzten Abschnitt diagonalisiert und hat nun die Form:

$$\mathcal{H}_{1e^-} = \begin{pmatrix} \epsilon_\delta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_\delta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_\pi & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_\pi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{\sigma 1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{\sigma 2} \end{pmatrix} \quad (4.2.96)$$

mit den **Einteilchen-Energien**:

$$\begin{aligned} \epsilon_\delta &= -4A_2 + 2A_4 \\ \epsilon_\pi &= 2A_2 - 8A_4 \\ \epsilon_{\sigma 1} &= \frac{1}{2} \left(S + 4A_2 + 12A_4 - \sqrt{(4A_2 + 12A_4 - S)^2 + 4ab_2^2} \right) \\ \epsilon_{\sigma 2} &= \frac{1}{2} \left(S + 4A_2 + 12A_4 + \sqrt{(4A_2 + 12A_4 - S)^2 + 4ab_2^2} \right) \end{aligned} \quad (4.2.97)$$

Darin sind die Definitionen:

$$\begin{aligned} A_2 &:= \frac{Z_X}{7} G_{dd}^2 \geq 0 \\ A_4 &:= \frac{Z_X}{21} G_{dd}^4 \geq 0 \\ ab_2 &:= \frac{2Z_X}{\sqrt{5}} G_{ds}^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (4.2.98)$$

und:

$$S := E_{4s} + B_0 - E_{3d} - A_0, \quad (4.2.99)$$

enthalten, wobei die Konstante S die atomaren Energieniveaus E_{3d} und E_{4s} und die konstanten Verschiebungen A_0 , B_0 aller $3d\sigma$ - und $4s\sigma$ -Orbitale zusammenfasst. Diese konstanten Verschiebungen A_0 und B_0 stammen von dem winkelnunabhängigen Term $-L_{00}Y_{00}$ aus (4.2.13), der in jeder Ligandenfeldentwicklung nur eine konstante Energieverschiebung bewirkt und **Madelung-Potential** genannt wird. Um die Energieausdrücke zu vereinfachen, wurde Energieursprung verschoben.

Alle obigen Energien wurden um den Wert $E_{3d} + A_0$, ohne Beschränkung der Allgemeinheit, nach unten verschoben!

Die Größe der Konstanten S entscheidet über den Bereich des Mischungswinkels, denn sie geht nach:

$$\begin{pmatrix} 4A_2 + 12A_4 & ab_2 \\ ab_2 & S \end{pmatrix} \quad (4.2.100)$$

in die Säkulargleichung ein und entscheidet darüber, ob der 3d- oder 4s-Anteil im ersten Hybridorbital dominiert. Die Annahme (4.2.82) ist mit:

$$S > 4A_2 + 12A_4 > 0 \quad (4.2.101)$$

identisch und läßt den 3d-Anteil im ersten Hybridorbital σ_1 dominieren, was bereits den numerischen Ergebnissen entnommen ist, aber auch so plausibel erscheint, da das 3d σ -Orbital einem Elektron eine größere Wahrscheinlichkeit als das 4s-Orbital für einen entfernteren Aufenthalt von den negativen Ligandenladungen gibt, was seine Energie reduziert. Der Mischungswinkel α folgt mit den obigen Größen aus:

$$\tan 2\alpha = \frac{2ab_2}{S - 4A_2 - 12A_4} \quad (4.2.102)$$

und liegt zwischen 0 und $\pi/4$.

Soweit zu den Eigenwerten des (Einteilchen-) Hamilton-Operators. Nun will ich noch die Eigenfunktionen nach der Störungsrechnung angeben, die die Hamilton-Matrix diagonalisieren:

E	Einteilchen-Funktion	Ausdruck
ϵ_δ	$\delta_+ := d_{2+} =$	$R_{3d} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22} + Y_{2-2})$
ϵ_δ	$\delta_- := d_{2-} =$	$R_{3d} \cdot \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{22} - Y_{2-2})$
ϵ_π	$\pi_+ := d_{1+} =$	$R_{3d} \cdot \frac{-1}{\sqrt{2}}(Y_{21} - Y_{2-1})$
ϵ_π	$\pi_- := d_{1-} =$	$R_{3d} \cdot \frac{-1}{i\sqrt{2}}(Y_{21} + Y_{2-1})$
ϵ_{σ_1}	$\sigma_1 := \cos \alpha \cdot d_0 - \sin \alpha \cdot s =$	$\cos \alpha \cdot R_{3d} \cdot Y_{20} - \sin \alpha \cdot R_{4s} \cdot Y_{00}$
ϵ_{σ_2}	$\sigma_2 := \sin \alpha \cdot d_0 + \cos \alpha \cdot s =$	$\sin \alpha \cdot R_{3d} \cdot Y_{20} + \cos \alpha \cdot R_{4s} \cdot Y_{00}$

Diese **endgültigen** Einteilchen-Orbitale mit der Einteilchen-Energie E werden für alle folgenden Rechnungen in dieser Form und mit den Eigenwerten (4.2.97) benutzt. Mit ihnen modelliere ich später die Valenz-Orbitale des wirklichen Moleküls. Die Einteilchen-Orbitale müssen die Basisfunktionen für eine irreduzible Darstellung von $D_{\infty h}$ sein, was zu einem Azimutal-Anteil $\{\cos 2\phi, \sin 2\phi\}$ für δ_g , $\{\cos \phi, \sin \phi\}$ für π_g und *konst.* für σ_g^+ -Orbitale bei entsprechender Parität führt. Ansonsten müßte man ihre (r, θ) -Abhängigkeit als allgemein annehmen! In den obigen Orbitalen wurden jedoch Annahmen bezüglich der Radialteile und der θ -Abhängigkeit gemacht, die durch atomare Orbitale motiviert sind. Diese

Annahmen werden später noch wichtiger werden, wenn die Elektron-Elektron-Wechselwirkung miteinbezogen wird, sie könnte aber auch hier, wie dort fallengelassen werden, was jedoch nicht notwendig ist, da die gemachten Annahmen für eine gute Beschreibung der berechneten Energien ausreichen.

4.2.4 Bemerkungen zur Ligandenfeld-Aufspaltung

Nun soll die Aufspaltung und **Deformation** der atomaren Orbitale im Ligandenfeld nocheinmal anschaulich betrachtet werden. Eine große Hilfe für diese Diskussion ist, daß die Parameter:

$$\begin{aligned} A_0 &= Z_X G_{dd}^0, & B_0 &= Z_X G_{ss}^0, \\ A_2 &= \frac{Z_X}{7} G_{dd}^2, & A_4 &= \frac{Z_X}{21} G_{dd}^4 \end{aligned} \quad (4.2.104)$$

größer Null sein müssen. Dies liegt zum einen daran, daß die Liganden-Atome negativ geladen sind und $Z_X > 0$ gilt und zum zweiten sind die verwendeten **Punktladungsintegrale** G_{ii}^k (siehe 4.2.41) **immer** größer oder gleich Null, da sie folgende Form haben:

$$G_{ii}^k := \int_0^R dr r^2 \frac{r^k}{R^{k+1}} |R_{n_i l_i}(r)|^2 + \int_R^\infty dr r^2 \frac{R^k}{r^{k+1}} |R_{n_i l_i}(r)|^2 \geq 0. \quad (4.2.105)$$

Die Punktladungsintegrale berechnet man allein aus den Radialteilen der Ausgangs-Wellenfunktionen, wobei diese die Form atomarer Orbitale haben müssen, damit die G_{ii}^k 's sinnvolle Parameter sind. Der Parameter:

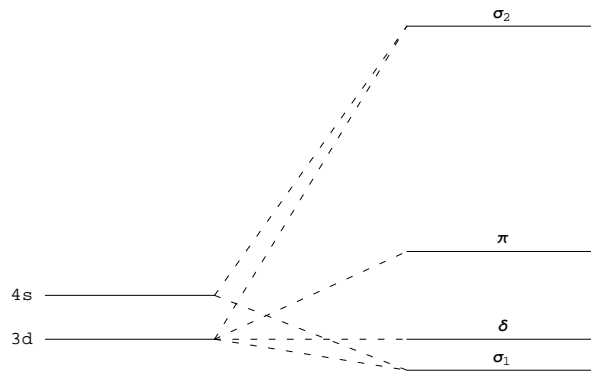
$$ab_2 = \frac{2Z_X}{\sqrt{5}} G_{ds}^2 \quad (4.2.106)$$

mit dem gemischten Integral G_{ds}^2 ist nicht streng positiv, aber er tritt in den Energien (4.2.97) immer als Quadrat auf. Sollte sich insbesondere ein Integral vom Typ G_{ii}^k als kleiner Null herausstellen, so verlieren **alle** Ligandenfeldparameter zu diesen atomaren Ausgangs-Orbitalen ihren physikalischen Sinn, da offensichtlich allgemeinere (r, θ) -Abhängigkeiten angenommen werden müssen, als in (4.2.103). Eine typische Aufspaltung der atomaren Einteilchen-Energien ist in Abbildung 4.2 angegeben. Was sich an dieser Reihenfolge **keinesfalls ändern** darf, wenn die Ligandenfeldtheorie gelten soll, ist die **Reihenfolge**:

$$\epsilon_\delta < \epsilon_\pi,$$

denn die Differenz dieser beiden Niveaus ist wegen der Eigenschaft $G_{3d,3d}^2 > G_{3d,3d}^4$ (4.2.42) der Punktladungsintegrale immer positiv:

$$\epsilon_\pi - \epsilon_\delta = 6A_2 - 10A_4 = \frac{6}{7} Z_X G_{3d,3d}^2 - \frac{10}{21} Z_X G_{3d,3d}^4 > 0. \quad (4.2.107)$$

Abbildung 4.2: Eine typische Ligandenfeld-Aufspaltung für MX_2

Der Schwerpunkt der beiden σ -Orbital-Energien ist jedoch zusätzlich von der Größe S bestimmt und kann sich unabhängig von den beiden Parametern A_2 und A_4 durch Variation von S bewegen. Das selbe gilt für die Aufspaltung der beiden σ -Orbital-Energien. Es ist somit durchaus möglich, daß ϵ_{σ_1} in jeder Reihenfolge zu ϵ_{δ} und ϵ_{π} auftreten kann.

Bevor ich zum schwierigsten Teil der Theorie, dem Übergang zu Mehrelektronensystemen komme, will ich noch den Unterschied dieser Arbeit zu den bisherigen mir bekannten Versuchen der Anwendung der Ligandenfeld-Theorie auf lineare MX_2 -Moleküle erläutern. Man kann wohl mit gutem Gewissen behaupten, daß es eine **bekannte Tatsache** ist, daß die numerisch berechneten Energiereihenfolgen der hier betrachteten MX_2 -Moleküle **nicht mit der üblichen Ligandenfeldtheorie erklärt werden können** (siehe z.B. [3], [4], [5], [6], ...). Will man die erhaltenen Ergebnisse mit Hilfe der Standard-LFT erklären, so gelänge dies nur, wenn man **mindestens eins der prinzipiell positiven Punktladungs-Integrale** $G_{3d,3d}^2$ oder $G_{3d,3d}^4$ **negativ setzt!** Die Standard-LFT berechnet nämlich die Einteilchen-Energien in der in Abbildung 4.3 skizzierten typischen Reihenfolge. Die berechneten Einteilchen-Energien der Standard-LFT

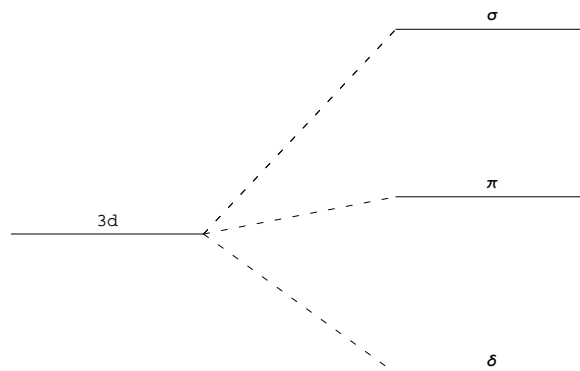


Abbildung 4.3: Die Standard-Ligandenfeld-Aufspaltung

folgen aus den hier berechneten Energien (4.2.97) für $ab_2 \rightarrow 0$ ohne Beachtung des 4s-Orbitals und sind:

$$\begin{aligned}\epsilon_\delta &= -4A_2 + 2A_4 \\ \epsilon_\pi &= 2A_2 - 8A_4 \\ \epsilon_\sigma &= 4A_2 + 12A_4\end{aligned}\tag{4.2.108}$$

und damit **muß immer**:

$$\epsilon_\delta < \epsilon_\pi < \epsilon_\sigma\tag{4.2.109}$$

gelten, da die A_k 's nicht negativ sein dürfen und wegen (4.2.107) $A_2 > 3 * A_4$ gilt. Dort gibt es nur ein σ -Orbital, welches allein aus der 3d-Schale stammt, da das 4s-Orbital nicht einbezogen wurde. Nun können aber die erhaltenen Energieniveaus dieser Moleküle nur aus den **verbotenen Reihenfolgen**:

$$\epsilon_\delta < \epsilon_\sigma < \epsilon_\pi\tag{4.2.110}$$

oder sogar:

$$\epsilon_\sigma < \epsilon_\delta < \epsilon_\pi\tag{4.2.111}$$

stammen, wie in [6], ... bemerkt. Dies ist das Grundproblem bei den MX_2 -Molekülen, welches hier bearbeitet werden mußte.

In der vorliegenden Arbeit können beide obigen Reihenfolgen zwanglos vorkommen, indem das 4s-Orbital einbezogen wird!

Ein weiterer Vorteil der hier benutzten Ligandenfeldtheorie liegt darin, daß die Standard-Theorie als Spezialfall $ab_2 \rightarrow 0$ in (4.2.97) bzw. $\alpha \rightarrow 0$ in (4.2.103) enthalten ist.

Nach der Betrachtung des Unterschiedes der hier ausgearbeiteten Einteilchen-Energien, will ich noch auf die verwendeten Einteilchen-Orbitale (4.2.103) eingehen und die Ligandenfeldaufspaltung anschaulich erklären. Die folgenden Überlegungen sind dabei rein qualitativer Natur und sollen die errechnete Aufspaltung nur plausibel machen! Sowohl hier, als auch in der Standard-LFT, werden δ - und π -Orbitale mit identischem Radialteil und ohne Kopplung zu den Halogen-Orbitalen verwendet, was charakteristisch für die LFT ist. Dabei liegen die π -Orbitale in beiden Theorien energetisch über den δ -Orbitalen. Dies kann man durch einen Blick auf die Form dieser Orbitale plausibel machen. In Abbildung 4.4 sind die beiden entarteten Komponenten des δ -Orbitals im Ligandenfeld skizziert und Abbildung 4.5 enthält die π -Orbitale. Dabei ist das erste Orbital jeweils die “+”- und das zweite die “-”-Komponente der irreduziblen Darstellung. Stellt man sich nun vor, daß sich ein Elektron irgendwo in diesen Orbitalen aufhält, dann fällt auf, daß das π -Orbital das Elektron im Mittel näher an die abstoßenden Ligandenladungen heranbringt und deshalb höher in der Energie liegt! Ein δ -Elektron ist weiter weg von den negativen Ladungen und liegt somit unter der

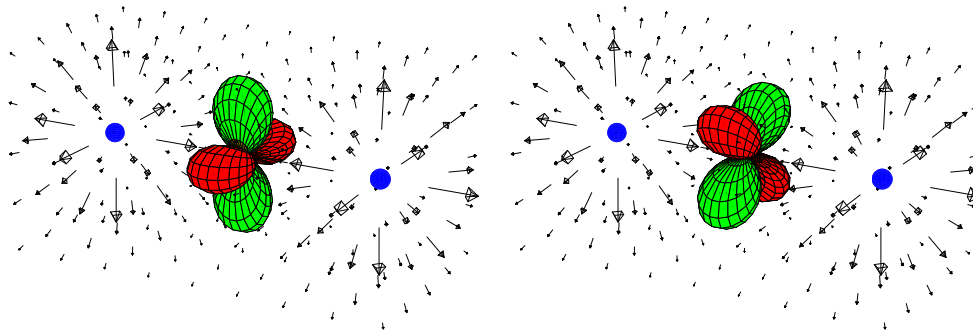


Abbildung 4.4: Die beiden Komponenten des δ -Orbitals im Feld

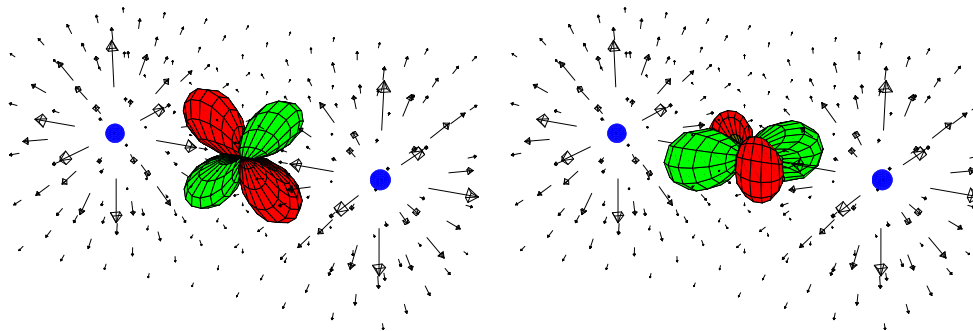


Abbildung 4.5: Die beiden Komponenten des π -Orbitals im Feld

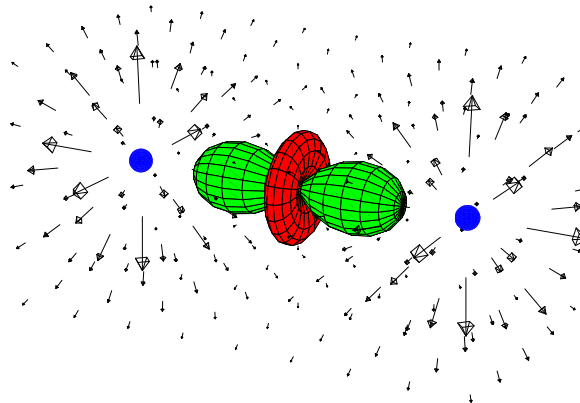


Abbildung 4.6: Das Standard- σ -Orbital im Feld

Energie des π -Elektrons. In der Standard-LFT benutzt man als fünftes d-Orbital das unveränderte $3d\sigma$ -Orbital mit der selben Radialfunktion, wie an den anderen vier Orbitalen. Dieses Standard- $3d\sigma$ -Orbital liegt entsprechend Abbildung 4.6 zwischen den Ligandenladungen und bringt ein in ihm enthaltenes Elektron näher an die negativen Ladungen heran, als das δ - und auch das π -Orbital. Innerhalb der Standard-LFT gilt **immer**:

$$\epsilon_{\delta} < \epsilon_{\pi} < \epsilon_{\sigma} \quad ,$$

wobei auch noch:

$$\epsilon_{\delta} - \epsilon_{\pi} < \epsilon_{\delta} - \epsilon_{\sigma}$$

gelten muß. Rückt nun das σ -Orbital energetisch immer näher an das π -Orbital heran, dann bekommt die Standard-LFT zunehmend Schwierigkeiten bei der konsistenten Wahl von A_2 und A_4 . Unterschreitet σ sogar die Energie von π , dann läßt sich das nicht mehr im Rahmen der Standard-LFT erklären. Für diesen Fall wurde hier das $4s$ -Orbital mit einbezogen. In dieser $ds\sigma$ -LFT mischt sich das $3d\sigma$ -Orbital mit dem $4s$ -Orbital, welches auch σ -Symmetrie hat. Aus den zwei "reinen" Orbitalen aus Abbildung 4.7 werden die beiden hybridisierten aus Abbildung 4.8. In diesen Abbildungen ist das erste Orbital jeweils energetisch niedriger. Ich hof-

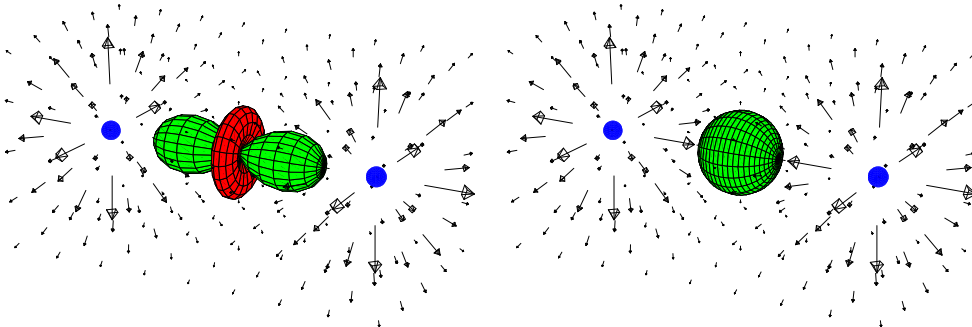


Abbildung 4.7: Die beiden "reinen" σ -Orbitale im Feld

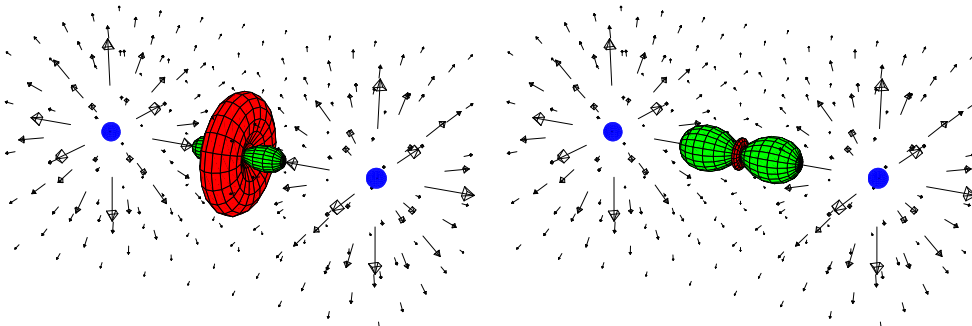


Abbildung 4.8: Die neuen gemischten σ -Orbitale im Feld

fe nun mit diesen Abbildungen dem Leser verdeutlichen zu können, was passiert. Für das erste σ -Orbital σ_1 bewirkt das Mischen des $3d\sigma$ -Orbitals mit dem $4s\sigma$ -Orbital eine Verringerung der elektrostatischen Abstoßung und somit der Energie des Orbitals, indem der charakteristische Ring des $3d\sigma$ -Orbitals “aufgebläht” wird. Dieser Ring hat einen viel größeren Abstand zu den Ligandenladungen als die “Keulen” und kann die Energie durch “aufblähen” verkleinern, während zusätzlich die “Keulen” schrumpfen. Das zweite Orbital σ_2 , welches durch die Mischung entsteht wird energetisch höher liegen als das Ausgangs $3d\sigma$ -Orbital, da seine ladungsnahen “Keulen” vergrößert werden und der Ring “kollabiert”, was eine Zunahme der Energie bewirkt! Auf diese Weise kann die Energie der σ -Orbitale durch den Mischungswinkel α variiert werden und andere Werte als die der Standard-LFT annehmen, was für die δ - und π -Orbitale nicht gilt. In den späteren Vielteilchenzuständen hofft man Determinanten mit dem σ_1 -Orbital vernachlässigen zu können, da sie eine recht hohe Energie haben werden, so daß auch diese Ligandenfeld-Theorie nur mit 5 Orbitalen auskommen kann!

Wie man sieht, besteht der Unterschied zu anderen Ligandenfeld-Zugängen darin, daß hier das $4s$ -Orbital mit einbezogen wurde, obwohl dieses eigentlich gar nicht mehr besetzt ist! Doch diese Vorgehensweise ist wichtig, denn die Halogene entfernen nicht einfach zwei Elektron aus dem Übergangsmetall-Atom und lassen ansonsten alles unverändert. Stattdessen wirkt ihr Symmetrie-brechendes Feld auf das M-Atom und bewirkt ein von Null verschiedenes Matrixelement (4.2.67), welches das $3d\sigma$ -Orbital mit dem $4s\sigma$ -Orbital mischt! Diese Mischung kann als liganden-induzierte $ds\sigma$ -Hybridisierung angesehen werden. Nochmal:

Es wird sich zeigen, daß die liganden-induzierte Mischung des $3d\sigma$ -Orbitals mit dem $4s\sigma$ -Orbital eine fundamentale Eigenschaft des Systems ist, ohne die die numerisch erhaltene Energiereihenfolge nicht erklärt werden kann!

Dieses Problem der unmöglichen Reihenfolge ist schon lange bekannt! Die ersten wichtigen Publikationen waren [5], [3], [4], ... und dort zitierte Arbeiten. Diesen Publikationen kann man im Grunde schon entnehmen, daß die Standard-LFT nicht gilt. Die volle Problematik wird nocheinmal in der Dichte-Funktional-Betrachtung von Wang und Schwarz [6] angesprochen, die die Lösung des Problems auch kennen, sie aber nicht auf die Ligandenfeldtheorie angewendet haben, da dies eine recht aufwendige Angelegenheit ist, wie man noch sehen wird. Ansätze für eine lineare Ligandenfeldtheorie findet man für zwei Niveaus in [5], aber es wurden keine weiteren Rechnungen gemacht und die Ursache der veränderten Energiereihenfolge wurde nicht auf die Hybridisierung mit $4s$ zurückgeführt. Alles in allem konzentriert man sich besonders in den neueren Publikationen meistens nur auf numerische Rechnungen, deren Zahlen meistens “keiner Ursache bedürfen”, was natürlich nicht für [6] gilt, obwohl “nur” DFT verwendet wurde.

4.3 Zwei Elektronen im Ligandenfeld

Nun geht es um den Fall zweier Elektronen im Ligandenfeld. Dieser Fall enthält bereits alle Elemente der Vielteilchen-Problematik und ist die letzte große Hürde vor der Herleitung der Term-Energien. Der Hamilton-Operator lautet nun:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{2e^-} &= \sum_{i=1}^2 (\hat{\mathcal{H}}_0(i) + \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(i)) + \sum_{i<j=1}^2 \hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(i, j) = \dots \\ &= \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U(r_i) + \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\end{aligned}\quad (4.3.1)$$

in atomaren Einheiten. Hier tritt zum ersten Mal ein Term auf, der von zwei Elektronen-Koordinaten abhängt und nicht ohne weiteres separiert werden kann:

$$\hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(i, j) = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(j, i) \quad . \quad (4.3.2)$$

Der gesamte Hamilton-Operator hat die Form:

$$\hat{\mathcal{H}}_{2e^-} = \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(1) + \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(2) + \hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(1, 2) , \quad (4.3.3)$$

was genau der in Abschnitt 3.1.3 diskutierten Form eines gekoppelten Systems entspricht. Der Operator $\hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(i)$ tritt in $\hat{\mathcal{H}}_1$ jeweils für eins der beiden Elektronen auf und hängt nur von den Koordinaten eines Elektrons ab, weshalb er ein **Einteilchen-Operator** ist. Ohne den Wechselwirkungsterm $\hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(1, 2)$ würde $\hat{\mathcal{H}}_{2e^-}$ zwei voneinander unabhängige Systeme beschreiben, die beide durch den Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}_{1e^-}$ repräsentiert werden. Die Eigenfunktionen eines solchen Systems wären zunächst Produkte der beiden Einteilchen-Lösungen und die Energien einfach die Summen aus den Einteilchen-Energien. Nun kann man entsprechend Abschnitt 3.1.3 Eigenfunktionen des gesamten Hamiltonians (4.3.3) aus den Produkten der beiden Einteilchen-Lösungen konstruieren, indem man die Produkt-Basis explizit mit Clebsch-Gordan-Koeffizienten reduziert. Beide Einteilchen-Wellenfunktionen werden nach den irreduziblen Darstellungen von $D_{\infty h}$ klassifiziert, und auch die Zweiteilchen-Funktionen des gekoppelten Systems bilden die Basis für die irreduziblen Darstellungen von $D_{\infty h}$. Dies allein reicht jedoch nicht aus, um die Funktionen zu bestimmen, denn die Zweiteilchen-Funktionen müssen auch noch **Spin-Eigenfunktionen** sein, also Eigenfunktionen von \hat{S}^2 und \hat{S}_z , sowie das **Pauli-Prinzip** erfüllen, also antisymmetrisch in den Elektronenkoordinaten aus Spin und Ort sein. Tritt ein Term nur einmal in einer Konfiguration auf, so reichen diese Symmetrie-Überlegungen aus, um die Wellenfunktion eindeutig zu bestimmen! Treten mehrere identische Terme auf, so muß eine Säkulargleichung der entsprechenden Dimension gelöst werden, um Eigenwerte und Eigenfunktionen von $\hat{\mathcal{H}}_{2e^-}$ zu erhalten.

4.3.1 Slater-Determinanten

Im Unterschied zu Abschnitt 3.1.3 soll hier nicht auf die geometrische Symmetrie-Gruppe des Operators, sondern auf die Auswirkungen seiner Symmetrie bezüglich Vertauschung der Elektronen-Koordinaten eingegangen werden. Bevor die Zweiteilchen-Wellenfunktionen des Systems explizit konstruiert werden, will ich noch die Konsequenzen des Pauli-Prinzips verdeutlichen, welches bei der Verwendung von Einteilchen-Orbitalen auf Slater-Determinanten als Basisfunktionen führt. Der Hamilton-Operator eines Systems aus zwei Teilchen habe die bekannte Form:

$$\hat{\mathcal{H}}(1, 2) = \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(1) + \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(2) + \hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(1, 2), \quad (4.3.4)$$

wobei die Koordinaten und Spins der Elektronen in:

$$i := x_i := (\vec{r}_i, \sigma_i) \quad (4.3.5)$$

zusammengefasst wurden. Die beiden Einteilchen-Terme in (4.3.4) besitzen die selbe Form und hängen nur von den Koordinaten verschiedener Elektronen ab. Der Kopplungsterm ist symmetrisch bezüglich der Vertauschung der Teilchen-Koordinaten:

$$\hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(2, 1) = \hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(1, 2). \quad (4.3.6)$$

Damit folgt, daß der Hamilton-Operator total symmetrisch bezüglich der Vertauschung der Teilchen ist, was ganz allgemein und nicht nur im Fall zweier Teilchen gilt. Dies bedeutet, daß er die Basis für die total symmetrische Darstellung der n -Teilchen-Permutationsgruppe S_n ist. Die n -Teilchen-Wellenfunktionen müssen damit Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der Symmetrischen Gruppe S_n der Permutationen von n Symbolen sein (siehe 2.1.1). Das **Pauli-Prinzip** sagt aus, daß die n -Teilchen-Wellenfunktionen keine Basisfunktionen für alle möglichen Darstellungen von S_n sind, sondern entweder nur für die (total-) symmetrische oder die antisymmetrische Darstellung (siehe Ende 2.2.5). Ein einfaches Produkt mit fester Teilchen-Reihenfolge allein ist keine Basisfunktion einer irreduziblen Darstellung von S_n . Es handelt sich hier um eine sogenannte Superauswahlregel, die eigentlich nicht aus den Eigenschaften der Schrödinger-Gleichung abgeleitet werden kann, sondern als zusätzliches Axiom eingeführt werden muß.

Diese Überlegungen will ich nun am Beispiel zweier Teilchen illustrieren. Das 2-Teilchen-System werde durch den obigen Hamiltonian (4.3.4) repräsentiert und habe eine Lösung:

$$\hat{\mathcal{H}}(1, 2)\Psi_1(1, 2) = E\Psi_1(1, 2). \quad (4.3.7)$$

Da der Hamilton-Operator symmetrisch bezüglich der Vertauschung der Teilchen-Koordinaten ist, kommutiert er mit den Elementen der 2-Teilchen-Permutationsgruppe S_2 , die nur aus den beiden Elementen:

$$S_2 := \{E, P_{12}\} \quad (4.3.8)$$

besteht:

$$\hat{P}_{12}\hat{\mathcal{H}}(1,2)\hat{P}_{12} = \hat{\mathcal{H}}(2,1) = \hat{\mathcal{H}}(1,2) . \quad (4.3.9)$$

Aus diesem Grund gilt:

$$\hat{P}_{12}\hat{\mathcal{H}}(1,2)\Psi_1(1,2) = \hat{\mathcal{H}}(1,2)\hat{P}_{12}\Psi_1(1,2) = E\hat{P}_{12}\Psi_1(1,2) \quad (4.3.10)$$

und neben $\Psi_1(1,2)$ ist auch:

$$\Psi_2(1,2) := \hat{P}_{12}\Psi_1(1,2) = \Psi_1(2,1) \quad (4.3.11)$$

eine Lösung zum selben Energie-Eigenwert E . Die Hamilton-Matrix lautet in diesen beiden Basisfunktionen:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & A \\ A & E \end{pmatrix} \quad (4.3.12)$$

mit:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle \Psi_1(1,2) | \hat{\mathcal{H}}(1,2) | \Psi_1(1,2) \rangle = E \\ &= \langle \Psi_1(1,2) | \hat{P}_{12}\hat{\mathcal{H}}(1,2)\hat{P}_{12} | \Psi_1(1,2) \rangle \\ &= \langle \Psi_2(1,2) | \hat{\mathcal{H}}(1,2) | \Psi_2(1,2) \rangle = H_{22} \end{aligned} \quad (4.3.13)$$

und dem **Austauschintegral**:

$$\begin{aligned} H_{12} &= \langle \Psi_1(1,2) | \hat{\mathcal{H}}(1,2) | \Psi_2(1,2) \rangle \\ &= \langle \Psi_1(1,2) | \hat{P}_{12}\hat{\mathcal{H}}(1,2)\hat{P}_{12} | \Psi_2(1,2) \rangle \\ &= \langle \Psi_2(1,2) | \hat{\mathcal{H}}(1,2) | \Psi_1(1,2) \rangle = H_{21} =: A . \end{aligned} \quad (4.3.14)$$

Das Eigensystem dieser Hamilton-Matrix kann leicht gefunden werden. Die Eigenwerte lauten:

$$E_{\pm} = E \pm A \quad (4.3.15)$$

und gehören zu den Eigenvektoren:

$$v_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix} , \quad (4.3.16)$$

die den beiden Basisfunktionen:

$$\Psi^{S/A}(1,2) = (\Psi_1(1,2) \quad \Psi_2(1,2)) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1(1,2) \pm \Psi_2(1,2)) \quad (4.3.17)$$

entsprechen. Wie bereits gesagt, unterscheiden sich Beide durch ihre Permutationssymmetrie. Die **symmetrische Funktion**:

$$\Psi^S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1(1,2) + \Psi_2(1,2)) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1(1,2) + \Psi_1(2,1)) \quad (4.3.18)$$

mit der Energie:

$$E_S := E_+ = E + A \quad (4.3.19)$$

ist eine Basisfunktion der total symmetrischen Darstellung von S_2 , denn es gilt:

$$\Psi^S(2, 1) = \hat{P}_{12}\Psi^S(1, 2) = \Psi^S(1, 2) \quad . \quad (4.3.20)$$

Die **antisymmetrische Funktion**:

$$\Psi^A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1(1, 2) - \Psi_2(1, 2)) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1(1, 2) - \Psi_1(2, 1)) \quad (4.3.21)$$

mit der Energie:

$$E_A := E_- = E - A \quad (4.3.22)$$

ist eine Basisfunktion der antisymmetrischen Darstellung von S_2 , denn es gilt:

$$\Psi^A(2, 1) = \hat{P}_{12}\Psi^A(1, 2) = -\Psi^A(1, 2) \quad . \quad (4.3.23)$$

Man beachte, daß eine Wellenfunktion ohne bestimmte Permutationssymmetrie keiner diagonalen Hamilton-Matrix entspricht und somit **falsche Energien** liefert!

Beim hier vorliegenden **Elektronen-System** muß die Wellenfunktion **antisymmetrisch** sein. Die **Elektronen sind Fermionen**, die niemals gleichzeitig in einem Spin-Orbital sein dürfen, was mit einer antisymmetrischen Wellenfunktion sichergestellt ist. Diese Eigenschaft bewirkt auch, daß das immer positive Austauschintegral (4.3.14) von der neutralen Energie abgezogen wird:

$$E_A := \langle \Psi^A | \hat{\mathcal{H}} | \Psi^A \rangle = E - A \quad (4.3.24)$$

Soll der Hamilton-Operator (4.3.4) durch Störungsrechnung ausgehend vom ungekoppelten Fall:

$$\hat{\mathcal{H}}_1(1, 2) = \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(1) + \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(2) \quad (4.3.25)$$

gelöst werden, so sind die Produkte:

$$\Psi_1(1, 2) = \chi_k(1)\chi_l(2) \quad , \quad \Psi_2(1, 2) = \chi_l(1)\chi_k(2) \quad (4.3.26)$$

mögliche Lösungen des ungestörten Falles. Die hier gesuchten Elektronen-Wellenfunktionen sind dann die antisymmetrischen Funktionen:

$$\Psi^A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_k(1)\chi_l(2) - \chi_l(1)\chi_k(2)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_k(1) & \chi_l(1) \\ \chi_k(2) & \chi_l(2) \end{vmatrix} =: |kl\rangle \quad (4.3.27)$$

mit der Eigenschaft:

$$|lk\rangle = -|kl\rangle \quad . \quad (4.3.28)$$

Diese antisymmetrischen Vielteilchen-Funktionen gibt es für jede Teilchenzahl und sie werden **Slater-Determinanten** genannt.

4.3.2 Konfigurationen und Terme

Hier sollen nun die Wellenfunktionen zu:

$$\hat{\mathcal{H}}_{2e^-}(1, 2) = \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(1) + \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(2) + \hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(1, 2), \quad (4.3.29)$$

konstruiert werden. Gemäß dem letzten Abschnitt sind die Zweiteilchen-Wellenfunktionen dieses Systems antisymmetrische Funktionen bezüglich gleichzeitiger Vertauschung der Elektronen-Orte und Spins. Es ist möglich eine solche Funktion durch Linearkombination von Slater-Determinanten (4.3.27) zu bilden, da diese stets antisymmetrisch sind. Die elementaren Slater-Determinanten, aus denen die späteren gekoppelten Lösungen bestehen, gehören zum ungekoppelten Hamiltonian:

$$\hat{\mathcal{H}}_1(1, 2) = \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(1) + \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(2) \quad (4.3.30)$$

und enthalten zwei Spin-Orbitale mit einem Ortsanteil, der eine Eigenfunktion des Einteilchen-Operators $\hat{\mathcal{H}}_{1e^-}$ ist. Die ersten und damit wichtigsten Eigenfunktionen und Energie-Eigenwerte dieser Terme wurden im Abschnitt 4.2 hergeleitet und lauten:

$$\hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(i)\chi_k(\vec{r}_i, \sigma_i) = \epsilon_k\chi_k(\vec{r}_i, \sigma_i) \quad (4.3.31)$$

mit den Spin-Orbitalen (m_s ist die z-Komponente des Orbital-Spins):

$$\chi_k(x) := \chi_{n\mu i}^{m_s}(\vec{r}, \sigma) = v_{m_s}(\sigma)\phi_{n\mu i}(\vec{r}) = \begin{cases} \phi_{n\mu i}(x) & \text{für } m_s = +\frac{1}{2} \\ \bar{\phi}_{n\mu i}(x) & \text{für } m_s = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (4.3.32)$$

als Eigenfunktionen. Da $\hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(i)$ nicht vom Spin abhängt, kann die obige Faktorisierung gemacht werden, wobei:

$$v_{\frac{1}{2}}(\sigma) =: \alpha(\sigma) := \begin{cases} 1 & \text{für } \sigma = +\frac{1}{2} \\ 0 & \text{für } \sigma = -\frac{1}{2} \end{cases}, \quad v_{-\frac{1}{2}}(\sigma) =: \beta(\sigma) := \begin{cases} 0 & \text{für } \sigma = +\frac{1}{2} \\ 1 & \text{für } \sigma = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (4.3.33)$$

ist. Die ersten 6 Ortsanteile $\phi_{n\mu i}(\vec{r})$ wurden in Abschnitt 4.2.4 näher betrachtet und lauten nach (4.2.103) in Kurzform:

Symmetrie	Energie	Funktionen
δ_g	ϵ_δ	$\begin{cases} \delta_+ := \phi_{1\delta_g+} = R_{3d\delta}(r)Y_{22+}^r(\theta, \phi) \\ \delta_- := \phi_{1\delta_g-} = R_{3d\delta}(r)Y_{22-}^r(\theta, \phi) \end{cases}$
π_g	ϵ_π	$\begin{cases} \pi_+ := \phi_{1\pi_g+} = R_{3d\pi}(r)Y_{21+}^r(\theta, \phi) \\ \pi_- := \phi_{1\pi_g-} = R_{3d\pi}(r)Y_{21-}^r(\theta, \phi) \end{cases}$
σ_g^+	$\epsilon_{1\sigma}$	$\sigma_1 := \phi_{1\sigma_g^+} = \cos \alpha \cdot R_{3d\sigma} \cdot Y_{20} - \sin \alpha \cdot R_{4s\sigma} \cdot Y_{00}$
σ_g^+	$\epsilon_{2\sigma}$	$\sigma_2 := \phi_{2\sigma_g^+} = \sin \alpha \cdot R_{3d\sigma} \cdot Y_{20} + \cos \alpha \cdot R_{4s\sigma} \cdot Y_{00}$

(4.3.34)

mit den in Abschnit (4.2.3) zu findenden Ausdrücke für die Energien, die hier ersteinmal nicht gebraucht werden. In der Schreibweise $\phi_{n\mu i}(\vec{r})$ bedeutet n eine Hauptquantenzahl und μ die irreduzible Darstellung, bei der die Funktion i -te Basisfunktion ist. Ohne die Elektron-Elektron-Kopplung (und Spin-Bahn-Kopplung) haben viele Slater-Determinanten die selbe Energie, die ja weder von der Spin-Orientierung noch vom Index i der selben irreduziblen Darstellung μ abhängt. Diese Determinanten nennt man zugehörig zur selben **Konfiguration**. Zum Beispiel gehören die folgenden Slater-Determinanten zur **Konfiguration** $\delta_g 1\sigma_g$ mit der **Energie** $\epsilon_\delta + \epsilon_{\sigma_1}$:

$$\begin{array}{cccc} |\delta_+\sigma_1\rangle & |\delta_-\sigma_1\rangle & |\delta_+\bar{\sigma}_1\rangle & |\delta_-\bar{\sigma}_1\rangle \\ |\bar{\delta}_+\sigma_1\rangle & |\bar{\delta}_-\sigma_1\rangle & |\bar{\delta}_+\bar{\sigma}_1\rangle & |\bar{\delta}_-\bar{\sigma}_1\rangle \end{array} \quad (4.3.35)$$

mit den obigen Einteilchen-Orbitalen. Genau wie Produkt-Wellenfunktionen sind auch Determinanten Basisfunktionen für irreduzible Darstellungen von $D_{\infty h} \times D_{\infty h}$ bezüglich der Bahnsymmetrie und für $SU(2) \times SU(2)$ bezüglich der Spinsymmetrie. Die Determinanten verhalten sich in dieser Beziehung wie ungekoppelte Produktwellenfunktionen nach Abschnitt 3.1.3.

Nun kommt der Kopplungsterm zum Hamiltonian hinzu und die Symmetrie wird reduziert. Laut Abschnitt 3.1.3 reduziert sich die Bahn-Symmetrie von $D_{\infty h} \times D_{\infty h}$ auf $D_{\infty h}$ und die Produkt-Konfigurationen $D_\mu \times D_\nu$ müssen in ihre irreduziblen Bestandteile zerlegt werden. Weiterhin koppeln die beiden Spins von $SU(2) \times SU(2)$ nach $SU(2)$ zusammen.

Die gekoppelten Zwei-Teilchen-Wellenfunktionen lassen sich nach:

$$\Psi(\tau\Lambda\lambda SM)(1, 2) \quad (4.3.36)$$

klassifizieren, wobei Λ die irreduzible Darstellung von $D_{\infty h}$ angibt und λ die Basisfunktion (analog zu LM_L). Die Quantenzahl τ unterscheidet gleiche Darstellungen der selben Konfiguration. Die beiden Quantenzahlen S und M geben den Gesamtspin und seine z-Projektion an. Die Zwei-Teilchen-Funktion $\Psi(\dots)$ muß antisymmetrisch in den Elektronenkoordinaten sein:

$$\Psi(\tau\Lambda\lambda SM)(2, 1) = -\Psi(\tau\Lambda\lambda SM)(1, 2) \quad (4.3.37)$$

und wie die λ -te Zeile der irreduziblen Darstellung Λ von $D_{\infty h}$ transformieren:

$$O_R\Psi(\tau\Lambda\lambda SM) = \sum_{\lambda'} \Psi(\tau\Lambda\lambda' SM)D_{\lambda'\lambda}^{(\Lambda)}(R). \quad (4.3.38)$$

Weiterhin muß sie eine Gesamt-Spin-Eigenfunktion sein und somit die beiden üblichen Gleichungen:

$$\hat{S}^2\Psi(\tau\Lambda\lambda SM) = S(S+1)\Psi(\tau\Lambda\lambda SM) \quad (4.3.39)$$

$$\hat{S}_z\Psi(\tau\Lambda\lambda SM) = M\Psi(\tau\Lambda\lambda SM) \quad (4.3.40)$$

erfüllen. Alle Funktionen mit identischem Λ , S und τ gehören zum selben Energieeigenwert, sie gehören zum **Term**:

$${}^{2S+1}\Lambda_{\tau} \quad (4.3.41)$$

der **Konfiguration** $(m\mu n\nu)^a$ mit $a = 2$, wie zum Beispiel δ_g^2 , $\delta_g\pi_g$ oder $\pi_g1\sigma_g$. Die Darstellung Λ stammt dabei aus der Zerlegung des direkten Produktes, welches zur Konfiguration $(m\mu n\nu)^a$ gehört. Diese Schreibweise für Konfigurationen stammt aus der Atomphysik, wo zum Beispiel das Kohlenstoff-Atom die Elektronen-Konfiguration:

$$1s^22s^22p^2$$

im Grundzustand hat, die zu den Termen: ${}^{2S+1}L = {}^3P, {}^1D, {}^1S$ LS-gekoppelt werden kann.

Nicht immer sind alle möglichen Spins und Λ 's realisierbar, da die Bedingung der Antisymmetrie beide im Fall äquivalenter Elektronen miteinander verbindet. Eine Konfiguration äquivalenter Elektronen bringt mehrere Elektronen in der selben „Darstellungs-Schale“, wie zum Beispiel:

$$\delta_g^2, \pi_g^2$$

unter. Im Fall äquivalenter Elektronen unterscheiden sich die Determinanten von den Produkten durch lineare Abhängigkeiten in der Basis, die die Anzahl der möglichen Funktionen reduziert. Diese Problematik beschreibe ich jedoch im Rahmen der Konstruktion der Funktionen.

Als Beispiele will ich hier die Terme der Konfigurationen $\delta_g\pi_g$ und $\pi_g\sigma_g$ auflisten. Zuerst zu $\delta_g\pi_g$:

$${}^2\delta_g \times {}^2\pi_g = {}^3\Phi_g \oplus {}^3\Pi_g \oplus {}^1\Phi_g \oplus {}^1\Pi_g. \quad (4.3.42)$$

Man muß sowohl die Spins ($SU(2) \times SU(2)$) als auch die „Zylinder-Bahnen“ ($D_{\infty h} \times D_{\infty h}$) koppeln, um korrekte Wellenfunktionen zu erhalten. Die Kopplung der Spins setze ich als bekannt voraus, sie kann aber dem Abschnitt 3.3.3 entnommen werden und lautet in diesem Fall

$$D^{(1/2)} \times D^{(1/2)} = D^{(1)} \oplus D^{(0)}. \quad (4.3.43)$$

Die Kopplung der Bahnen folgt aus der Clebsch-Gordan-Entwicklung der irreduziblen $D_{\infty h}$ -Darstellungen erhält man aus den Abschnitten 3.4.4 und 3.4.5.

Analog koppelt man die Terme einer Konfiguration $\pi_g\sigma_g^+$ zusammen:

$${}^2\pi_g \times {}^2\sigma_g = {}^3\Pi_g \oplus {}^1\Pi_g, \quad (4.3.44)$$

wobei diese Kopplung nicht von der Form des σ_g^+ -Orbitals abhängt und sowohl für das Orbital σ_1 als auch für σ_2 gilt. Die gekoppelten Zustände werde ich im folgenden immer mit Großbuchstaben bezeichnen.

4.3.3 Zwei nicht-äquivalente Elektronen

Nun werden die 2-Teilchen-Wellenfunktionen explizit konstruiert. Zuerst behandle ich den Fall zweier nicht-äquivalenter Elektronen, da sich in diesem Fall die Slater-Determinanten nicht von Produkten unterscheiden. Dies hat zur Folge, daß es möglich ist, den Zwischenschritt der Kopplung von Produkten aus Spin-Orbitalen (4.3.32):

$$\psi(\tau\Lambda\lambda SM) = \sum_{i_1, i_2} \sum_{m_1, m_2} \chi_{n_1\mu_1 i_1}^{m_1} \chi_{n_2\mu_2 i_2}^{m_2} \begin{pmatrix} \mu_1 & \mu_2 & \Lambda \\ i_1 & i_2 & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & S \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \quad (4.3.45)$$

wegzulassen und stattdessen direkt Slater-Determinanten an Stelle der Produkte einzusetzen:

$$\Psi(\tau\Lambda\lambda SM) = \sum_{i_1, i_2} \sum_{m_1, m_2} |\chi_{n_1\mu_1 i_1}^{m_1} \chi_{n_2\mu_2 i_2}^{m_2}\rangle \begin{pmatrix} \mu_1 & \mu_2 & \Lambda \\ i_1 & i_2 & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & S \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \quad (4.3.46)$$

und damit direkt antisymmetrische Funktionen zu erhalten. In diesem Ausdruck sind die Clebsch-Gordan-Koeffizienten:

$$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & S \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \quad (4.3.47)$$

die bekannten Wigner-Koeffizienten für die Kopplung zweier Spins, während:

$$\begin{pmatrix} \mu_1 & \mu_2 & \Lambda \\ i_1 & i_2 & \lambda \end{pmatrix} \quad (4.3.48)$$

die Clebsch-Gordan-Koeffizienten für die Kopplung zweier irreduzibler $D_{\infty h}$ -Darstellungen sind. Diese CG's sind den expliziten Kopplungs-Beispielen aus Abschnitt 3.4.4 zu entnehmen.

Neben der Möglichkeit der expliziten Kopplung von Slater-Determinanten aus zwei Orbitalen verschiedener Darstellungen gibt es noch die Möglichkeit, die gekoppelte Funktion $\psi(\tau\Lambda\lambda SM)$ aus (4.3.45) durch Anwendung des **Antisymmetrisierers**:

$$\Psi(\tau\Lambda\lambda SM) = c_{\text{Norm}} \cdot \hat{A}\psi(\tau\Lambda\lambda SM) \quad \text{mit} \quad \hat{A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{E} - \hat{P}_{12}) \quad (4.3.49)$$

antisymmetrisch zu machen, was äquivalent zur hier benutzten Methode ist, nur daß der Antisymmetrisierer hier bereits auf jedes Produkt eingewirkt und es zur Determinante umgewandelt hat. Ich werde im folgenden immer nur eine Funktion einer Konfiguration herleiten, da man alle weiteren durch anwenden von Operatoren erhalten kann. Die Wellenfunktion soll immer die erste Komponente der $D_{\infty h}$ -Darstellungen und für $M = S$ konstruiert sein. Weiterhin hat man es hier

ausschließlich mit geraden Paritäten zu tun, da die hier wichtigen Orbitale der $3d$ - und $4s$ -Schale entstammen und alle gerade sind. Mit diesen Annahmen kann die Schreibweise der Vielteilchen-Funktion übersichtlicher gestaltet werden:

$$|^{2S+1}\tau\Lambda_\lambda(\text{Konfiguration})\rangle = \Psi(\tau\Lambda_g\lambda SM = S), \quad (4.3.50)$$

wobei die Ausgangs-Konfiguration, wie zum Beispiel $\delta_g\pi_g$ in Klammern eingetragen wird. Ich werde natürlich nicht jede Funktion explizit konstruieren, aber als Beispiel alle Terme der Konfiguration $\delta_g\pi_g$ betrachten und zu jedem Term eine Funktion auflisten. Wie bereits in (4.3.42) gezeigt, enthält diese Konfiguration die Terme:

$${}^2\delta_g \times {}^2\pi_g = {}^3\Phi_g \oplus {}^3\Pi_g \oplus {}^1\Phi_g \oplus {}^1\Pi_g. \quad (4.3.51)$$

Ich konstruiere die Wellenfunktionen in der Reihenfolge ${}^3\Phi_g$, ${}^3\Pi_g$, ${}^1\Phi_g$ und ${}^1\Pi_g$.

Der Term ${}^3\Phi_g$ aus $\delta_g\pi_g$:

Nun konstruiere ich explizit die Zwei-Teilchen-Wellenfunktion $|{}^3\Phi_+(\delta_g\pi_g)\rangle$:

$$\begin{aligned} |{}^3\Phi_+(\delta_g\pi_g)\rangle &= \sum_{i,j} |\chi_{\delta_g i}^{1/2} \chi_{\pi_g j}^{1/2}\rangle \left(\begin{array}{cc|c} \delta_g & \pi_g & \Phi_g \\ i & j & + \end{array} \right) = \\ &= \sum_{i,j} |\delta_i \pi_j\rangle \left(\begin{array}{cc|c} \delta_g & \pi_g & \Phi_g \\ i & j & + \end{array} \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+ \pi_+\rangle - |\delta_- \pi_-\rangle). \end{aligned} \quad (4.3.52)$$

Dabei wurde die Spin-Kopplung zuerst durchgeführt, welche auf einen Triplett-Zustand mit $M_S = S = 1$ führen muß, so daß beide Spin-Orbitale $m_s = 1/2$ haben.

Der Term ${}^3\Pi_g$ aus $\delta_g\pi_g$:

Analog zum obigen Term konstruiere ich nun $|{}^3\Pi_+(\delta_g\pi_g)\rangle$:

$$\begin{aligned} |{}^3\Pi_+(\delta_g\pi_g)\rangle &= \dots = \sum_{i,j} |\delta_i \pi_j\rangle \left(\begin{array}{cc|c} \delta_g & \pi_g & \Pi_g \\ i & j & + \end{array} \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+ \pi_+\rangle + |\delta_- \pi_-\rangle). \end{aligned} \quad (4.3.53)$$

Der Term ${}^1\Phi_g$ aus $\delta_g\pi_g$:

Diesmal wird ein Singlett-Term mit $M_S = S = 0$ konstruiert. Ich führe auch hier zuerst die Spin-Kopplung durch und bilde danach die Bahneigenfunktion:

$$\begin{aligned} |{}^1\Phi_+(\delta_g\pi_g)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i,j} \left(|\chi_{\delta_g i}^{1/2} \chi_{\pi_g j}^{-1/2}\rangle - |\chi_{\delta_g i}^{-1/2} \chi_{\pi_g j}^{1/2}\rangle \right) \left(\begin{array}{cc} \delta_g & \pi_g \\ i & j \end{array} \middle| \begin{array}{c} \Phi_g \\ + \end{array} \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i,j} (|\delta_i \bar{\pi}_j\rangle - |\bar{\delta}_i \pi_j\rangle) \left(\begin{array}{cc} \delta_g & \pi_g \\ i & j \end{array} \middle| \begin{array}{c} \Phi_g \\ + \end{array} \right) = \\ &= \frac{1}{2} (|\delta_+ \bar{\pi}_+\rangle - |\delta_- \bar{\pi}_-\rangle - |\bar{\delta}_+ \pi_+\rangle + |\bar{\delta}_- \pi_-\rangle) . \end{aligned} \quad (4.3.54)$$

Der Term ${}^1\Pi_g$ aus $\delta_g\pi_g$:

Zuletzt folgt nun das Singlett von Π_g analog zu oben:

$$\begin{aligned} |{}^1\Pi_+(\delta_g\pi_g)\rangle &= \dots = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i,j} (|\delta_i \bar{\pi}_j\rangle - |\bar{\delta}_i \pi_j\rangle) \left(\begin{array}{cc} \delta_g & \pi_g \\ i & j \end{array} \middle| \begin{array}{c} \Pi_g \\ + \end{array} \right) = \\ &= \frac{1}{2} (|\delta_+ \bar{\pi}_+\rangle - |\bar{\delta}_+ \pi_+\rangle + |\delta_- \bar{\pi}_-\rangle - |\bar{\delta}_- \pi_-\rangle) . \end{aligned} \quad (4.3.55)$$

Auf die selbe Art und Weise koppelt man die Terme der Konfiguration $\delta_g\sigma_g$ zusammen, welche:

$${}^2\delta_g \times {}^2\sigma_g^+ = {}^3\Delta_g \oplus {}^1\Delta_g \quad (4.3.56)$$

sind. Analog zum obigen Beispiel erhält man die beiden Funktionen:

$$|{}^3\Delta_+(\delta_g\sigma_g^+)\rangle = |\delta_+\sigma\rangle \quad (4.3.57)$$

$$|{}^1\Delta_+(\delta_g\sigma_g^+)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\bar{\sigma}\rangle - |\bar{\delta}_+\sigma\rangle) . \quad (4.3.58)$$

In dieser Kopplung braucht die explizite Form des σ -Orbitals nicht angegeben werden, denn nur seine Symmetrie ist wichtig. Später, wenn die Energien berechnet werden, wird entweder σ_1 oder σ_2 aus 4.3.34 eingesetzt.

Die Konfiguration:

$${}^2\pi_g \times {}^2\sigma_g^+ = {}^3\Pi_g \oplus {}^1\Pi_g \quad (4.3.59)$$

und ihre Wellenfunktionen erhält man einfach durch Ersetzen von δ, Δ durch π, Π in (4.3.57) und (4.3.58).

Zuletzt betrachte ich noch die Konfiguration $\sigma_1\sigma_2$ mit:

$${}^1{}^2\sigma_g^+ \times {}^2{}^2\sigma_g^+ = {}^3\Sigma_g^+ \oplus {}^1\Sigma_g^+ . \quad (4.3.60)$$

Man erhält:

$$|{}^3\Sigma_g^+(1\sigma_g^+ 2\sigma_g^+)\rangle = |\sigma_1\sigma_2\rangle, \quad |{}^1\Sigma_g^+(1\sigma_g^+ 2\sigma_g^+)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\sigma_1\bar{\sigma}_2\rangle - |\bar{\sigma}_1\sigma_2\rangle) . \quad (4.3.61)$$

4.3.4 Zwei äquivalente Elektronen

Die Kopplung äquivalenter Elektronen führt zu Wellenfunktionen, die bereits durch die Clebsch-Gordan-Koeffizienten eine bestimmte Permutationssymmetrie erhalten haben, welche nicht geändert werden kann. Man koppelt die beiden Spin-Orbitale einfach nach:

$$\begin{aligned} \Psi(\tau\Lambda\lambda SM)((n\mu)^2)(1, 2) &= \dots \\ &= \sum_{i_1, i_2} \sum_{m_1, m_2} \chi_{n\mu i_1}^{m_1}(1) \chi_{n\mu i_2}^{m_2}(2) \begin{pmatrix} \mu & \mu & \Lambda \\ i_1 & i_2 & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & S \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.3.62)$$

zusammen und identifiziert die 2er-Determinanten. Konfigurationen n äquivalenter $n\mu$ -Elektronen bezeichnet man nach:

$$(n\mu)^n \quad .$$

Im Falle zweier Elektronen treten hier folgende Konfigurationen äquivalenter Elektronen auf:

$$\delta_g^2, \pi_g^2, (1\sigma_g^+)^2, (2\sigma_g^+)^2 \quad . \quad (4.3.63)$$

Die beiden Konfigurationen vom Typ $(n\sigma_g^+)^2$ können wieder ohne explizite Kenntnis der σ -Orbitale gekoppelt werden. In diesen Konfigurationen sind **folgende Terme immer antisymmetrisch**:

$$\begin{aligned} ({}^2\delta_g)^2 &= {}^1\Sigma_g^+ \oplus {}^3\Sigma_g^- \oplus {}^1\Gamma_g \\ ({}^2\pi_g)^2 &= {}^1\Sigma_g^+ \oplus {}^3\Sigma_g^- \oplus {}^1\Delta_g \\ ({}^2n\sigma_g^+)^2 &= {}^1\Sigma_g^+ \end{aligned} \quad (4.3.64)$$

und **folgende Terme immer symmetrisch**:

$$\begin{aligned} ({}^2\delta_g)^2 &= {}^3\Sigma_g^+ \oplus {}^1\Sigma_g^- \oplus {}^3\Gamma_g \\ ({}^2\pi_g)^2 &= {}^3\Sigma_g^+ \oplus {}^1\Sigma_g^- \oplus {}^3\Delta_g \quad . \\ ({}^2n\sigma_g^+)^2 &= {}^3\Sigma_g^+ \end{aligned} \quad (4.3.65)$$

Die letzteren Terme können somit **für Fermionen** nicht in Frage kommen, und nur die Wellenfunktionen der Terme aus (4.3.64) müssen konstruiert werden. Warum genau diese Terme antisymmetrisch sind, kann näher erklärt und auch für höhere Terme verallgemeinert werden. Dies ist hier jedoch nicht unbedingt notwendig, im Gegensatz zu den $O(3)$ -Konfigurationen für Atome. Es sei nur soviel gesagt, daß man eine antisymmetrische Gesamtfunktion als Produkt von Spin- und Orbital-Teil konstruiert, wobei eins symmetrisch und das andere antisymmetrisch sein muß, damit insgesamt Antisymmetrie auftritt. Dieses Prinzip ist für zwei Elektronen sehr leicht zu realisieren, aber für größere Elektronenzahlen müssen die anspruchsvollen Methoden der **Permutationsgruppe** S_n benutzt werden, deren irreduzible **Yamanouchi-Darstellung** durch die bekannten **Young-Tableaux** indiziert werden [9].

Die Terme aus δ_g^2 :

Nun will ich als Beispiel jeweils eine Funktion der Terme von $({}^2\delta_g)^2$ konstruieren. Die Terme aus antisymmetrischen Zuständen sind, wie bereits in (4.3.64) gezeigt:

$$({}^2\delta_g)^2 = {}^1\Sigma_g^+ \oplus {}^3\Sigma_g^- \oplus {}^1\Gamma_g \quad .$$

Zuerst wird das Σ_g^- -Triplet für $M_S = S = 1$ konstruiert, da es die einfachste Spin-Struktur hat:

$$\begin{aligned} |{}^3\Sigma_g^-(\delta_g^2)\rangle &= \sum_{i,j} \chi_{\delta_g i}^{1/2}(1) \chi_{\delta_g j}^{1/2}(2) \begin{pmatrix} \delta_g & \delta_g \\ i & j \end{pmatrix} \begin{matrix} \Sigma_g^- \\ \Sigma_g^- \end{matrix} \Bigg| \Sigma_g^- \Bigg\rangle = \\ &= \sum_{i,j} \delta_i(1) \delta_j(2) \begin{pmatrix} \delta_g & \delta_g \\ i & j \end{pmatrix} \begin{matrix} \Sigma_g^- \\ \Sigma_g^- \end{matrix} \Bigg| \Sigma_g^- \Bigg\rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_+(1) \delta_+(2) - \delta_-(1) \delta_-(2)) = |\delta_+ \delta_- \rangle . \end{aligned} \quad (4.3.66)$$

Man sieht, daß die Kopplung der einfachen Produkte direkt auf die Definition der Determinante führt!

Nun zu den Singletts, zuerst ${}^1\Sigma_g^+$:

$$\begin{aligned} |{}^1\Sigma_g^+(\delta_g^2)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i,j} \left(\chi_{\delta_g i}^{1/2}(1) \chi_{\delta_g j}^{-1/2}(2) - \chi_{\delta_g i}^{-1/2}(1) \chi_{\delta_g j}^{1/2}(2) \right) \begin{pmatrix} \delta_g & \delta_g \\ i & j \end{pmatrix} \begin{matrix} \Sigma_g^+ \\ \Sigma_g^+ \end{matrix} \Bigg| \Sigma_g^+ \Bigg\rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i,j} (\delta_i(1) \bar{\delta}_j(2) - \bar{\delta}_i(1) \delta_j(2)) \begin{pmatrix} \delta_g & \delta_g \\ i & j \end{pmatrix} \begin{matrix} \Sigma_g^+ \\ \Sigma_g^+ \end{matrix} \Bigg| \Sigma_g^+ \Bigg\rangle = \\ &= \frac{1}{2} (\delta_+(1) \bar{\delta}_+(2) - \bar{\delta}_+(1) \delta_+(2) + \delta_-(1) \bar{\delta}_-(2) - \bar{\delta}_-(1) \delta_-(2)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+ \bar{\delta}_+\rangle + |\delta_- \bar{\delta}_-\rangle) \end{aligned} \quad (4.3.67)$$

und analog ${}^1\Gamma_g$:

$$\begin{aligned} |{}^1\Gamma_+(\delta_g^2)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i,j} (\delta_i(1) \bar{\delta}_j(2) - \bar{\delta}_i(1) \delta_j(2)) \begin{pmatrix} \delta_g & \delta_g \\ i & j \end{pmatrix} \begin{matrix} \Gamma_g \\ + \end{matrix} \Bigg| \Gamma_g \Bigg\rangle = \\ &= \frac{1}{2} (\delta_+(1) \bar{\delta}_+(2) - \bar{\delta}_+(1) \delta_+(2) - \delta_-(1) \bar{\delta}_-(2) + \bar{\delta}_-(1) \delta_-(2)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+ \bar{\delta}_+\rangle - |\delta_- \bar{\delta}_-\rangle) . \end{aligned} \quad (4.3.68)$$

Die zweite Komponente der Basis von ${}^1\Gamma_g$ kann auf die selbe Art und Weise

konstruiert werden und lautet:

$$\begin{aligned}
 |{}^1\Gamma_-(\delta_g^2)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i,j} (\delta_i(1)\bar{\delta}_j(2) - \bar{\delta}_i(1)\delta_j(2)) \begin{pmatrix} \delta_g & \delta_g \\ i & j \\ & - \end{pmatrix} \Gamma_g = \\
 &= \frac{1}{2} (\delta_+(1)\bar{\delta}_-(2) - \bar{\delta}_+(1)\delta_-(2) + \delta_-(1)\bar{\delta}_+(2) - \bar{\delta}_-(1)\delta_+(2)) \quad (4.3.69) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\bar{\delta}_-\rangle + |\delta_-\bar{\delta}_+\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\bar{\delta}_-\rangle - |\bar{\delta}_+\delta_-\rangle) .
 \end{aligned}$$

Die Terme aus π_g^2 :

Die Zustände der Terme aus $({}^2\pi_g)^2$ erhält man durch die Ersetzung von:

$$\delta_k(i) \rightarrow \pi_k(i) \quad \text{und} \quad {}^1\Gamma_l \rightarrow {}^1\Delta_l$$

in den Zuständen von $({}^2\delta_g)^2$. Das führt auf:

$$|{}^1\Sigma_g^+(\pi_g^2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi_+\bar{\pi}_+\rangle + |\pi_-\bar{\pi}_-\rangle) \quad (4.3.70)$$

$$|{}^3\Sigma_g^-(\pi_g^2)\rangle = |\pi_+\pi_-\rangle \quad (4.3.71)$$

$$|{}^1\Delta_+(\pi_g^2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi_+\bar{\pi}_+\rangle - |\pi_-\bar{\pi}_-\rangle) \quad (4.3.72)$$

$$|{}^1\Delta_-(\pi_g^2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi_+\bar{\pi}_-\rangle - |\bar{\pi}_+\pi_-\rangle) . \quad (4.3.73)$$

Der Term aus $(n\sigma_g^+)^2$:

Zuletzt konstruiere ich die einzige antisymmetrische Wellenfunktion $|{}^1\Sigma_g^+\rangle$ der Konfiguration $(n\sigma_g^+)^2$:

$$\begin{aligned}
 |{}^1\Sigma_g^+((n\sigma_g^+)^2)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{n\sigma_g^+}^{1/2}(1)\chi_{n\sigma_g^+}^{-1/2}(2) - \chi_{n\sigma_g^+}^{-1/2}(1)\chi_{n\sigma_g^+}^{1/2}(2) \right) \begin{pmatrix} \sigma_g^+ & \sigma_g^+ \\ \sigma_g^+ & \sigma_g^+ \\ & \Sigma_g^+ \end{pmatrix} \Sigma_g^+ = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (n\sigma_g^+(1)\bar{n}\sigma_g^+(2) - \bar{n}\sigma_g^+(1)n\sigma_g^+(2)) = |n\sigma_g^+\bar{n}\sigma_g^+\rangle .
 \end{aligned} \quad (4.3.74)$$

Als nächstes muß herausgefunden werden, wie die anderen Spin-Funktionen ohne Neu-Kopplung konstruiert werden können und auch die „-“-Komponenten aus den „+“-Komponenten der zweidimensionalen Darstellungen. Danach werden Matrixelemente des Hamilton-Operators berechnet, womit die allgemeine Prozedur für zwei Elektronen ausgearbeitet wäre.

4.3.5 Die Auf- und Absteige-Operatoren für Spins \hat{S}_\pm

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie alle Spin-Eigenfunktionen aus einer Ausgangsfunktion durch Anwendung von Auf- und Absteige-Operatoren \hat{S}_\pm konstruiert werden können.

Die Anwendung der Auf- und Absteige-Operatoren für Spins \hat{S}_\pm ist auch für Mehrteilchen-Zustände weithin bekannt. Der Auf- und Absteige-Operator für Zustände mit zwei Spins ist definiert als:

$$\hat{S}_\pm = \hat{s}_\pm(1) + \hat{s}_\pm(2). \quad (4.3.75)$$

Die Einteilchen-Operatoren wirken dabei gemäß:

$$\hat{s}_\pm \chi_{n\mu m}^{m_s} = \delta_{m_s, \mp 1/2} \chi_{n\mu m}^{m_s \pm 1}. \quad (4.3.76)$$

Die Anwendung des Zweiteilchen-Operators auf einen gekoppelten Zustand bewirkt:

$$\hat{S}_\pm |^{2S+1}\Lambda\lambda M_S\rangle = \sqrt{(S \mp M_S)(S \pm M_S + 1)} |^{2S+1}\Lambda\lambda M_S \pm 1\rangle. \quad (4.3.77)$$

Die Anwendung des Zweiteilchen-Operators auf eine 2er-Determinante führt auf:

$$\hat{S}_\pm |\chi_{n_1\mu_1 m_1}^{m_{s_1}} \chi_{n_2\mu_2 m_2}^{m_{s_2}}\rangle = \delta_{m_{s_1}, \mp 1/2} |\chi_{n_1\mu_1 m_1}^{m_{s_1} \pm 1} \chi_{n_2\mu_2 m_2}^{m_{s_2}}\rangle + \delta_{m_{s_2}, \mp 1/2} |\chi_{n_1\mu_1 m_1}^{m_{s_1}} \chi_{n_2\mu_2 m_2}^{m_{s_2} \pm 1}\rangle. \quad (4.3.78)$$

Nun besteht so ein gekoppelter Zustand ja aus einer Linearkombination dieser Determinanten:

$$|^{2S+1}\Lambda\lambda M_S\rangle = \sum_{\alpha} b_{\alpha} |\alpha\rangle, \quad (4.3.79)$$

wobei α die Indizes aller Einträge einer solchen Determinanten zusammenfasst. Mit den obigen Regeln kann man aus einer Spin-Funktion alle anderen durch wiederholte Anwendung der Auf- und Absteige-Operatoren erhalten. Zum Beispiel ist:

$$\begin{aligned} |^{2S+1}\Lambda\lambda M_S \pm 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{(S \mp M_S)(S \pm M_S + 1)}} \hat{S}_\pm |^{2S+1}\Lambda\lambda M_S\rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{(S \mp M_S)(S \pm M_S + 1)}} \sum_{\alpha} b_{\alpha} \hat{S}_\pm |\alpha\rangle, \end{aligned} \quad (4.3.80)$$

wobei $|\alpha\rangle$ eine der Determinanten des Zwei-Teilchen-Zustands ist:

$$|\alpha\rangle := |\chi_{n_1\mu_1 m_1}^{m_{s_1}} \chi_{n_2\mu_2 m_2}^{m_{s_2}}\rangle, \quad (4.3.81)$$

auf die nach der obigen Regel (4.3.78) der Operator \hat{S}_\pm angewendet wird. Bei der Anwendung dieser Operatoren muß natürlich immer beachtet werden, daß:

$$\hat{S}_+ |^{2S+1}\Lambda\lambda M_S\rangle = 0 \quad \text{falls } M_S \geq S \quad (4.3.82)$$

und:

$$\hat{S}_- |^{2S+1}\Lambda\lambda M_S\rangle = 0 \quad \text{falls } M_S \leq -S \quad (4.3.83)$$

gilt.

4.3.6 Der Operator \hat{J}_z bzw. \hat{L}_z

Neben Auf- und Absteige-Operatoren für den Spin existiert noch der Drehimpuls-Operator in z-Richtung, der aus einer bekannten Komponente einer zweidimensionalen Darstellung die fehlende berechnet. Diesen Operator will ich hier als \hat{L}_z anstatt \hat{J}_z schreiben, da keine halbzahligen Drehimpulse auftreten. Die reellen $D_{\infty h}$ -Basisfunktionen sind hier reelle Orbitale, welche **keine** Eigenfunktionen von \hat{L}_z , sondern von \hat{L}_z^2 sind (siehe 3.3.4). Auf reelle Orbitale wirkt \hat{L}_z wie ein **Schiebe-Operator**, was aus seiner Matrix-Darstellung (3.4.29) folgt. Im Fall zweier Teilchen lautet er:

$$\hat{L}_z = \hat{l}_z(1) + \hat{l}_z(2) \quad . \quad (4.3.84)$$

Der Einteilchen-Operator \hat{l}_z wirkt auf folgende Art und Weise auf die hier vorkommenden Einteilchen-Zustände (3.4.28) und (3.4.29):

$$\begin{aligned} \hat{l}_z \delta_+^{m_s} &= 2i \delta_-^{m_s}, & \hat{l}_z \delta_-^{m_s} &= -2i \delta_+^{m_s}, \\ \hat{l}_z \pi_+^{m_s} &= i \pi_-^{m_s}, & \hat{l}_z \pi_-^{m_s} &= -i \pi_+^{m_s}, \\ \hat{l}_z \sigma_1^{m_s} &= \hat{l}_z \sigma_2^{m_s} = 0, \end{aligned} \quad (4.3.85)$$

wobei das Superskript m_s nur andeuten soll, daß die Wirkung von \hat{l}_z nicht vom Spin-Anteil des Orbitals abhängt. Die obigen Regeln fasse ich in:

$$\hat{l}_z \chi_{n\mu m}^{ms} = im |\mu| \chi_{n\mu-m}^{ms} \quad (4.3.86)$$

zusammen, wobei die Wurzel des z-Drehimpulsquadrates des Orbitals $|\mu|$ mit:

$$|\delta| := 2, \quad |\pi| := 1, \quad |n\sigma| = 0 \quad (4.3.87)$$

und $m \in \{+, -\}$ definiert wurde. Diese Definition ist klar, wenn man sich an die Schreibweise:

$$e_{\lambda g/u} \quad \text{oder} \quad E_{\lambda g/u} \quad (4.3.88)$$

der $D_{\infty h}$ -Darstellungen erinnert (3.4.47), wobei oben $\lambda = |\mu|$ ist. Damit ist auch die Wirkungsweise des Operators auf Mehrteilchen-Zustände klar:

$$\hat{L}_z |^{2S+1}_{\tau} \Lambda \lambda M_S \rangle = i\lambda |\Lambda| \cdot |^{2S+1}_{\tau} \Lambda(-\lambda) M_S \rangle \quad . \quad (4.3.89)$$

Nun fehlt noch die Wirkungsweise auf Determinanten, welche durch:

$$\hat{L}_z |\chi_{n_1 \mu_1 m_1}^{ms_1} \chi_{n_2 \mu_2 m_2}^{ms_2} \rangle = im_1 |\mu_1| |\chi_{n_1 \mu_1 - m_1}^{ms_1} \chi_{n_2 \mu_2 m_2}^{ms_2} \rangle + im_2 |\mu_2| |\chi_{n_1 \mu_1 m_1}^{ms_1} \chi_{n_2 \mu_2 - m_2}^{ms_2} \rangle \quad (4.3.90)$$

gegeben ist. Ein gekoppelter Zustand ist eine Linearkombination von Determinanten:

$$|^{2S+1}_{\tau} \Lambda \lambda M_S \rangle = \sum_{\alpha} b_{\alpha} |\alpha \rangle, \quad (4.3.91)$$

deren Einträge in α zusammengefasst sind:

$$|\alpha\rangle := |\chi_{n_1\mu_1m_1}^{ms_1}\chi_{n_2\mu_2m_2}^{ms_2}\rangle. \quad (4.3.92)$$

Ist der Zweiteilchen-Zustand $|^{2S+1}\Lambda\lambda M_S\rangle$ gegeben, so findet man seinen Partner aus:

$$\begin{aligned} |^{2S+1}\Lambda(-\lambda)M_S\rangle &= \frac{1}{i\lambda|\Lambda|}\hat{L}_z|^{2S+1}\Lambda\lambda M_S\rangle = \\ &= \frac{1}{i\lambda|\Lambda|}\sum_{\alpha}b_{\alpha}\hat{L}_z|\alpha\rangle \end{aligned} \quad (4.3.93)$$

mit der Anwendungsregel (4.3.90) für die Determinante $|\alpha\rangle$ aus (4.3.92), wenn er zu einer zweidimensionalen Darstellung gehört, also $|\Lambda| > 0$ gilt.

Als Beispiel für eine solche Anwendung will ich den Zustand (4.3.69):

$$|^1\Gamma_-(\delta_g^2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\delta_+\bar{\delta}_-\rangle - |\bar{\delta}_+\delta_-\rangle)$$

aus (4.3.68):

$$|^1\Gamma_+(\delta_g^2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\delta_+\bar{\delta}_+\rangle - |\delta_-\bar{\delta}_-\rangle)$$

berechnen. Es folgt:

$$\begin{aligned} |^1\Gamma_-\rangle &= \frac{1}{4i}\hat{L}_z|^1\Gamma_+\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2}i}\left(\hat{L}_z|\delta_+\bar{\delta}_+\rangle - \hat{L}_z|\delta_-\bar{\delta}_-\rangle\right) = \\ &= \frac{1}{4\sqrt{2}i}\left(2i|\delta_-\bar{\delta}_+\rangle + 2i|\delta_+\bar{\delta}_-\rangle - (-2i)|\delta_+\bar{\delta}_-\rangle - (-2i)|\delta_-\bar{\delta}_+\rangle\right) = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(|\delta_-\bar{\delta}_+\rangle + |\delta_+\bar{\delta}_-\rangle + |\delta_+\bar{\delta}_-\rangle + |\delta_-\bar{\delta}_+\rangle\right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\delta_+\bar{\delta}_-\rangle + |\delta_-\bar{\delta}_+\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\delta_+\bar{\delta}_-\rangle - |\bar{\delta}_+\delta_-\rangle\right). \end{aligned} \quad (4.3.94)$$

Mit Hilfe dieser Operatoren braucht nicht mehr als ein Zustand für jeden Term berechnet werden, aus welchem alle restlichen folgen.

4.3.7 Zusammenfassung der Zwei-Teilchen-Zustände

Bis hierhin wurden alle nötigen Zustände hergeleitet, oder sie sind aus vorhandenen Ergebnissen ableitbar. Mit Hilfe der Operatoren \hat{S}_\pm und \hat{L}_z braucht nur ein Zustand zu jedem Term angegeben werden. Dieser soll im Falle einer zweidimensionalen Darstellung immer die „+“-Komponente mit $M_S = S$:

$$|^{2S+1}\Lambda_+(\text{Konfig.})\rangle = \Psi(\tau, \Lambda_g, \lambda = +; S, M_S = S)(\text{Konfig.}) \quad (4.3.95)$$

sein. Im Fall einer eindimensionalen Darstellung gibt es ohnehin nur eine Basisfunktion und der Basis-Index wird überflüssig.

$$\delta_g^2 = {}^1\Sigma_g^+ \oplus {}^3\Sigma_g^- \oplus {}^1\Gamma_g :$$

$$|{}^1\Sigma_g^+(\delta_g^2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\bar{\delta}_+\rangle + |\delta_-\bar{\delta}_-\rangle) \quad (4.3.96)$$

$$|{}^3\Sigma_g^-(\delta_g^2)\rangle = |\delta_+\delta_-\rangle \quad (4.3.97)$$

$$|{}^1\Gamma_+(\delta_g^2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\bar{\delta}_+\rangle - |\delta_-\bar{\delta}_-\rangle) \quad (4.3.98)$$

$$\delta_g\pi_g = {}^3\Phi_g \oplus {}^1\Phi_g \oplus {}^3\Pi_g \oplus {}^1\Pi_g :$$

$$|{}^3\Phi_+(\delta_g\pi_g)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\pi_+\rangle - |\delta_-\pi_-\rangle) \quad (4.3.99)$$

$$|{}^1\Phi_+(\delta_g\pi_g)\rangle = \frac{1}{2} (|\delta_+\bar{\pi}_+\rangle - |\bar{\delta}_+\pi_+\rangle - |\delta_-\bar{\pi}_-\rangle + |\bar{\delta}_-\pi_-\rangle) \quad (4.3.100)$$

$$|{}^3\Pi_+(\delta_g\pi_g)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\pi_+\rangle + |\delta_-\pi_-\rangle) \quad (4.3.101)$$

$$|{}^1\Pi_+(\delta_g\pi_g)\rangle = \frac{1}{2} (|\delta_+\bar{\pi}_+\rangle - |\bar{\delta}_+\pi_+\rangle + |\delta_-\bar{\pi}_-\rangle - |\bar{\delta}_-\pi_-\rangle) \quad (4.3.102)$$

$$\delta_g\sigma_g^+ = {}^3\Delta_g \oplus {}^1\Delta_g :$$

$$|{}^3\Delta_+(\delta_g\sigma_g^+)\rangle = |\delta_+\sigma\rangle \quad (4.3.103)$$

$$|{}^1\Delta_+(\delta_g\sigma_g^+)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\bar{\sigma}\rangle - |\bar{\delta}_+\sigma\rangle) \quad (4.3.104)$$

$$\pi_g^2 = {}^1\Sigma_g^+ \oplus {}^3\Sigma_g^- \oplus {}^1\Delta_g :$$

$$|{}^1\Sigma_g^+(\pi_g^2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi_+\bar{\pi}_+\rangle + |\pi_-\bar{\pi}_-\rangle) \quad (4.3.105)$$

$$|{}^3\Sigma_g^-(\pi_g^2)\rangle = |\pi_+\pi_-\rangle \quad (4.3.106)$$

$$|{}^1\Delta_+(\pi_g^2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi_+\bar{\pi}_+\rangle - |\pi_-\bar{\pi}_-\rangle) \quad (4.3.107)$$

$$\pi_g \sigma_g^+ = {}^3\Pi_g \oplus {}^1\Pi_g :$$

$$|{}^3\Pi_+(\pi_g \sigma_g^+)\rangle = |\pi_+ \sigma\rangle \quad (4.3.108)$$

$$|{}^1\Pi_+(\pi_g \sigma_g^+)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi_+ \bar{\sigma}\rangle - |\bar{\pi}_+ \sigma\rangle) \quad (4.3.109)$$

$$(\sigma_g^+)^2 = {}^1\Sigma_g^+ :$$

$$|{}^1\Sigma_g^+((\sigma_g^+)^2)\rangle = |\sigma^+ \bar{\sigma}^+\rangle \quad (4.3.110)$$

$$1\sigma_g^+ \times 2\sigma_g^+ = {}^3\Sigma_g^+ \oplus {}^1\Sigma_g^+ :$$

$$|{}^3\Sigma_g^+(1\sigma_g^+ 2\sigma_g^+)\rangle = |\sigma_1 \sigma_2\rangle \quad (4.3.111)$$

$$|{}^1\Sigma_g^+(1\sigma_g^+ 2\sigma_g^+)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\sigma_1 \bar{\sigma}_2\rangle - |\bar{\sigma}_1 \sigma_2\rangle) \quad (4.3.112)$$

Zu den Konfigurationen mit σ -Orbital(-en) ist noch zu sagen, daß diese Kopplung nicht von der expliziten Form des Orbitals abhängt, sondern nur davon, ob sie identisch oder verschieden sind. Die oben gekoppelten Zustände könnten beide σ -Orbitale enthalten, es sei denn, es wird explizit anders angegeben.

Allgemein gilt für die obige Zusammenfassung:

In Zusammenfassungen werden nur Zustände mit $M_S = S$ angegeben und von den beiden Partnern einer zweidimensionalen Darstellung immer die „+“-Komponente. Die fehlenden Zustände erhält man durch Anwendung der beschriebenen Operatoren \hat{S}_\pm, \hat{L}_z auf die angegebene „+“-Komponente.

4.3.8 Matrixelemente zwischen 2er Slater-Determinanten

Die Energie eines einzelnen Terms ${}^{2S+1}\Lambda$ ist das Diagonal-Element des Hamilton-Operators zwischen einem Zustand $\Psi(\tau\Lambda\lambda SM)$ dieses Terms. Die Berechnung dieser Matrixelemente macht es erforderlich, daß Matrixelemente zwischen Slater-Determinanten (4.3.27) berechnet werden können. Ich leite hier die Regeln für 2er Determinanten her und gebe die allgemeinen Regeln später ohne Beweis an. Es soll das Matrixelement:

$$\langle \chi_a \chi_b | \hat{F} | \chi_c \chi_d \rangle := \frac{1}{2} \int d\tau_1 d\tau_2 \begin{vmatrix} \chi_a^*(1) & \chi_b^*(1) \\ \chi_a^*(2) & \chi_b^*(2) \end{vmatrix} \hat{F} \begin{vmatrix} \chi_c(1) & \chi_d(1) \\ \chi_c(2) & \chi_d(2) \end{vmatrix} \quad (4.3.113)$$

eines zunächst allgemeinen Operators \hat{F} berechnet werden, der allerdings symmetrisch in den Elektronen-Koordinaten sein muß:

$$\hat{F}(2, 1) = \hat{F}(1, 2) = \hat{F}. \quad (4.3.114)$$

Die Integration:

$$\int d\tau_1 d\tau_2 (\dots)$$

soll neben den Integralen über die Orts-Vektoren auch die Summation über die Spin-Variablen enthalten. Aufgrund der Symmetrie des Operators ergibt jedes permutierte Produkt inklusive Vorzeichen aus der linken Determinante den selben Term und man kann:

$$\langle \chi_a \chi_b | \hat{F} | \chi_c \chi_d \rangle = \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \hat{F} \begin{vmatrix} \chi_c(1) & \chi_d(1) \\ \chi_c(2) & \chi_d(2) \end{vmatrix} \quad (4.3.115)$$

schreiben. Löst man die rechte Determinante auf, so erhält man den Ausdruck:

$$\begin{aligned} \langle \chi_a \chi_b | \hat{F} | \chi_c \chi_d \rangle &= \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \hat{F} \chi_c(1) \chi_d(2) - \dots \\ &\quad - \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \hat{F} \chi_d(1) \chi_c(2) \quad . \end{aligned} \quad (4.3.116)$$

Nun kommt man nur durch die Annahme bestimmter Formen des Operators weiter. Hier sind nur zwei Typen von Operatoren interessant. Dies ist einmal der Operator vom **Einteilchen-Typ**:

$$\hat{F} = \hat{f}_1 + \hat{f}_2, \quad (4.3.117)$$

der aus einer Summe identischer Einteilchen-Operatoren besteht, die sich nur durch ihre Variablen-Namen unterscheiden und außerdem der Operator vom **Zweiteilchen-Typ**:

$$\hat{F} = g_{12} = g_{21} \quad , \quad (4.3.118)$$

der im hier vorliegenden Fall zweier Elektronen nur aus einem Term besteht.

Der Einteilchen-Typ:

Zuerst betrachte ich den Operator vom Einteilchen-Typ im obigen Matrixelement:

$$\begin{aligned}
\langle \chi_a \chi_b | \hat{f}_1 + \hat{f}_2 | \chi_c \chi_d \rangle &= \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) (\hat{f}_1 + \hat{f}_2) \chi_c(1) \chi_d(2) - \dots \\
&\quad - \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) (\hat{f}_1 + \hat{f}_2) \chi_d(1) \chi_c(2) = \dots \\
&= \int d\tau_1 \chi_a^*(1) \hat{f}_1 \chi_c(1) \int d\tau_2 \chi_b^*(2) \chi_d(2) + \\
&\quad + \int d\tau_1 \chi_a^*(1) \chi_c(1) \int d\tau_2 \chi_b^*(2) \hat{f}_2 \chi_d(2) - \\
&\quad - \int d\tau_1 \chi_a^*(1) \hat{f}_1 \chi_d(1) \int d\tau_2 \chi_b^*(2) \chi_c(2) - \\
&\quad - \int d\tau_1 \chi_a^*(1) \chi_d(1) \int d\tau_2 \chi_b^*(2) \hat{f}_2 \chi_c(2) .
\end{aligned} \tag{4.3.119}$$

Man nimmt weiterhin an, daß die Spin-Orbitale χ_k orthonormal:

$$\int d\tau_i \chi_k^*(i) \chi_l(i) = \delta_{kl} \tag{4.3.120}$$

zueinander sind, was die Herleitung deutlich erleichtert. In diesem Fall erkennt man, daß das obige Matrixelement verschwindet, wenn nicht **mindestens ein** Spin-Orbital auf beiden Seiten auftaucht. Ich unterscheide **drei Fälle** in denen sich die beiden Determinanten zunehmend unterscheiden. Der **erste Fall** $c = a, d = b$ ist das Diagonalelement:

$$\begin{aligned}
\langle \chi_a \chi_b | \hat{f}_1 + \hat{f}_2 | \chi_a \chi_b \rangle &= \int d\tau_1 \chi_a^*(1) \hat{f}_1 \chi_a(1) + \int d\tau_2 \chi_b^*(2) \hat{f}_2 \chi_b(2) \\
&= (a | \hat{f} | a) + (b | \hat{f} | b) ,
\end{aligned} \tag{4.3.121}$$

wobei der Fall $a = b$, wegen dem Pauli-Prinzip nie auftreten darf. Treten die Orbitale in anderer Reihenfolge auf, so ist das kein Problem:

$$\langle \chi_a \chi_b | \hat{f}_1 + \hat{f}_2 | \chi_b \chi_a \rangle = -\langle \chi_a \chi_b | \hat{f}_1 + \hat{f}_2 | \chi_a \chi_b \rangle .$$

Der **zweite Fall** $c = a, d \neq b$ liefert:

$$\langle \chi_a \chi_b | \hat{f}_1 + \hat{f}_2 | \chi_a \chi_d \rangle = \int d\tau_2 \chi_b^*(2) \hat{f}_2 \chi_d(2) = (b | \hat{f} | d) \tag{4.3.122}$$

mit:

$$\langle \chi_a \chi_b | \hat{f}_1 + \hat{f}_2 | \chi_d \chi_a \rangle = -\langle \chi_a \chi_b | \hat{f}_1 + \hat{f}_2 | \chi_a \chi_d \rangle .$$

Im **dritten Fall** $c \neq a, d \neq b$ unterscheiden sich beide Determinanten um zwei Spin-Orbitale und somit gilt:

$$\langle \chi_a \chi_b | \hat{f}_1 + \hat{f}_2 | \chi_c \chi_d \rangle = 0 . \tag{4.3.123}$$

Das liegt daran, daß der Operator hier aus einer Summe von Einteilchen-Operatoren besteht, von denen natürlich Keiner beide Spin-Orbitale so verändern kann, daß sie nun nicht mehr orthogonal sind. Damit sind alle für zwei Elektronen möglichen Fälle bearbeitet worden. Es wurde die wichtige Definition:

$$(k|\hat{f}|l) := \int d\tau (\chi_k)^* \hat{f} \chi_l \quad (4.3.124)$$

des **Einteilchen-Integrals** gemacht, die in der Quantenchemie weithin üblich ist, wobei es sich bei \hat{F} fast immer um den Einteilchen-Anteil des Hamilton-Operators:

$$\hat{\mathcal{H}}_1 := \sum_i \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(i) = \sum_i \hat{h}(i) , \quad (4.3.125)$$

handelt. Man definiert so der Einfachheit halber:

$$(k|\hat{h}|l) = h_{kl} := \int d\tau (\chi_k)^* \hat{\mathcal{H}}_{1e^-} \chi_l \quad . \quad (4.3.126)$$

Im nächsten Schritt trennt man den Spin-Anteil der Orbitale ab und summiert ihn separat aus. Dazu wird der Satz von Quantenzahlen k, l der Spin-Orbitale ausgeschrieben und der spinabhängige Faktor abgespalten. Die explizite Form der Spin-Orbitale lautet, wie bereits gesagt (4.3.32):

$$\chi_k(x) := \chi_{n\mu i}^m(\vec{r}, \sigma) = v_m(\sigma) \phi_{n\mu i}(\vec{r}) = \begin{cases} \phi_{n\mu i}(x) & \text{für } m = +\frac{1}{2} \\ \bar{\phi}_{n\mu i}(x) & \text{für } m = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad . \quad (4.3.127)$$

Da der Einteilchen-Anteil $\hat{\mathcal{H}}_1$ des Hamiltonians hier unabhängig vom Spin ist, liefert dieser Anteil nur ein Kronecker-Delta:

$$\begin{aligned} (k|\hat{h}|l) &= (\chi_{n_k\mu_k i_k}^{m_k} | \hat{h} | \chi_{n_l\mu_l i_l}^{m_l}) = \dots \\ &= \sum_{\sigma} v_{m_k}^*(\sigma) v_{m_l}(\sigma) \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \phi_{n_k\mu_k i_k}^*(\vec{r}) \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(\vec{r}) \phi_{n_l\mu_l i_l}(\vec{r}) \\ &= \delta_{m_k, m_l} (n_k\mu_k i_k | \hat{h} | n_l\mu_l i_l) . \end{aligned} \quad (4.3.128)$$

Das übriggebliebene Matrixelement enthält nur die Ortsanteile der beiden Orbitale, und da die verwendeten Einteilchen-Orbitale bereits Eigenfunktionen von \hat{h} sind, folgt:

$$\begin{aligned} (\chi_{n_k\mu_k i_k}^{m_k} | \hat{h} | \chi_{n_l\mu_l i_l}^{m_l}) &= \delta_{m_k, m_l} (n_k\mu_k i_k | \hat{h} | n_l\mu_l i_l) \\ &= \delta_{m_k, m_l} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \phi_{n_k\mu_k i_k}^*(\vec{r}) \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(\vec{r}) \phi_{n_l\mu_l i_l}(\vec{r}) \\ &= \delta_{m_k, m_l} \delta_{n_k, n_l} \delta_{\mu_k, \mu_l} \delta_{i_k, i_l} \epsilon_{n_k\mu_k} , \end{aligned} \quad (4.3.129)$$

mit den Einteilchen-Energien $\epsilon_{n\mu}$ aus (4.3.34) bzw. (4.2.97).

Der Zweiteilchen-Typ:

Nun geht es um Matrixelemente von Zweiteilchen-Operatoren, bei denen man:

$$\begin{aligned} \langle \chi_a \chi_b | \hat{g}_{12} | \chi_c \chi_d \rangle &= \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \hat{g}_{12} \chi_c(1) \chi_d(2) - \dots \\ &- \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \hat{g}_{12} \chi_d(1) \chi_c(2) = \dots \\ &=: (ab | \hat{g}_{12} | cd) - (ab | \hat{g}_{12} | dc) , \end{aligned} \quad (4.3.130)$$

definiert. Der wichtigste Zweiteilchen-Operator ist natürlich der Elektron-Elektron-Term im Hamilton-Operator. Im hier vorliegenden Fall zweier Elektronen lautet er einfach:

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = \sum_{i < j=1}^2 \hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(i, j) = \hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(1, 2) = \frac{1}{r_{12}} . \quad (4.3.131)$$

Für Matrixelemente dieses Operators führt man die folgende Schreibweise ein:

$$\begin{aligned} \langle \chi_a \chi_b | \frac{1}{r_{12}} | \chi_c \chi_d \rangle &= \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(1) \chi_d(2) - \dots \\ &- \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_d(1) \chi_c(2) = \dots \\ &=: (ab | cd) - (ab | dc) =: (ab || cd) . \end{aligned} \quad (4.3.132)$$

Die Größen:

$$(ab | cd) := \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(1) \chi_d(2) \quad (4.3.133)$$

sind die bekannten **Zweiteilchen-Integrale** in **Physiker-Notation**. In der Literatur findet man auch oft die sogenannte **Chemiker-Notation**, die über:

$$[ab | cd] := (ac | bd) \quad (4.3.134)$$

mit der obigen Definition zusammenhängt. Die Zusammenhänge und Eigenschaften dieser Integrale sind so umfangreich, daß ich sie in einem eigenen Abschnitt behandle. Hier will ich jedoch noch den Spinanteil verarbeiten. Dazu setze ich die Form (4.3.127) der Orbitale in die obige Definition des Zweiteilchen-Integrals ein und spalte die Spin-Summation vom Integral ab, so daß der Ortsanteil des Zweiteilchen-Integrals übrigbleibt:

$$\begin{aligned} (ab | cd) &= \sum_{\sigma_1} v_{m_a}^*(\sigma_1) v_{m_c}(\sigma_1) \sum_{\sigma_2} v_{m_b}^*(\sigma_2) v_{m_d}(\sigma_2) \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r_1 d^3 r_2 \\ &\dots \times \phi_{n_a \mu_a i_a}^*(\vec{r}_1) \phi_{n_b \mu_b i_b}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{n_c \mu_c i_c}(\vec{r}_1) \phi_{n_d \mu_d i_d}(\vec{r}_2) = \dots \\ &= \delta_{m_a, m_c} \delta_{m_b, m_d} (n_a \mu_a i_a; n_b \mu_b i_b | n_c \mu_c i_c; n_d \mu_d i_d) . \end{aligned} \quad (4.3.135)$$

Die Summation der Spin-Anteile führt auf Auswahlregeln bezüglich der Spin-Quantenzahlen der Orbitale im Integral, die bereits einige Tatsachen erkennen lassen. Besteht ein Zweiteilchen-Zustand nur aus einer Determinanten, so ist seine Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie durch:

$$\langle \chi_k \chi_l | \frac{1}{r_{12}} | \chi_k \chi_l \rangle = (kl|kl) = (kl|kl) - (kl|lk) \quad (4.3.136)$$

gegeben. Wegen der obigen Spin-Auswahlregel (4.3.135) trägt das zweite Integral nur bei, wenn beide besetzten Orbitale den selben Spin haben:

$$\langle \chi_k \chi_l | \frac{1}{r_{12}} | \chi_k \chi_l \rangle = (kl|kl) - \delta_{m_{s_k}, m_{s_l}} (kl|lk) . \quad (4.3.137)$$

Betrachtet man die beiden Spezialfälle von Zweiteilchen-Integralen, die oben benutzt werden, so findet man, daß sie immer positiv sind. Man definiert das **Coulomb-Integral**:

$$(ab|ab) = (ba|ba) = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r_1 d^3 r_2 |\phi_{n_a \mu_a i_a}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_{n_b \mu_b i_b}(\vec{r}_2)|^2 \quad (4.3.138)$$

und das **Austausch-Integral**:

$$(ab|ba) = (ba|ab) = \dots$$

$$\delta_{m_{s_a}, m_{s_b}} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_{n_a \mu_a i_a}^*(\vec{r}_1) \phi_{n_b \mu_b i_b}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{n_a \mu_a i_a}(\vec{r}_2) \phi_{n_b \mu_b i_b}^*(\vec{r}_2) \quad (4.3.139)$$

zweier Orbitale. Das Coulomb-Integral entspricht der elektrostatischen Abstoßungs-Energie der zwei Ladungsverteilungen, die durch die Orbitale gegeben sind. Das Austauschintegral ist dagegen die elektrostatische Abstoßungsenergie der sogenannten **Austausch-Ladungsdichte**:

$$\rho_{Aust.}(\vec{r}) := \phi_{n_a \mu_a i_a}^*(\vec{r}) \phi_{n_b \mu_b i_b}(\vec{r}) , \quad (4.3.140)$$

mit ihrem Komplex-Konjugierten. Für reelle Orbitale entspricht das der Selbstenergie dieser Austausch-Ladungsdichte. Man kann zeigen, daß die beiden Integrale streng positiv sind und **stets**:

$$(ab|ab) > (ab|ba) > 0 \quad (4.3.141)$$

gilt. Dies bedeutet, daß die Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie zweier Elektronen mit parallelem Spin durch den Austauschterm reduziert wird! Diese Tatsache ist klar verständlich, denn zwei Elektronen mit identischem Spin dürfen sich aufgrund des Pauli-Prinzips nicht am selben Ort aufhalten, was die elektrostatische Abstoßungsenergie klar reduziert. Auf diese Weise läßt sich auch die erste Hund'sche Regel verstehen, die Terme mit maximalem Spin in der Energie tiefer einstuft, denn ein maximaler Gesamt-Spin kommt nur durch parallele Einzel-Spins zustande.

4.3.9 Relationen zwischen Zweiteilchen-Integralen

Mit den obigen Regeln können bereits Matrixelemente des Hamilton-Operators berechnet werden, jedoch bleiben darin viele verschiedene Zweiteilchen-Integrale stehen. Die Einteilchen-Integrale stellen kein Problem dar, da sie direkt durch die in Abschnitt 4.2 hergeleiteten Einteilchen-Energien ersetzt werden können. Bevor ich diese Zweiteilchen-Integrale durch positive Parameter nähere, will ich noch einmal die Symmetrie des Problems nutzen, um die Rechnungen wesentlich zu vereinfachen. Im folgenden leite ich Relationen zwischen den Zweiteilchen-Integralen her. Der Spinanteil der Integrale wird als aussummiert angenommen, was aber keineswegs zwingend ist. Die Relationen rühren daher, daß die Orbitale Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der $D_{\infty h}$ -Gruppe sind, was für beliebige Einteilchen-Orbitale gelten muß! Die folgenden Relationen schränken die Zahl der verschiedenen Zweiteilchen-Integrale auf einen **irreduziblen Satz** ein. Hier wird die große Macht der Gruppentheorie demonstriert, indem die 160 wichtigsten Integrale durch einen irreduziblen Satz von 14 ausgedrückt werden, und das ganz ohne „Kopfschmerzen“!

Ausgangspunkt sind die Zweiteilchen-Integrale ohne Spin-Anteil:

$$\begin{aligned} (ab|cd) &= (n_a\mu_a i_a; n_b\mu_b i_b | n_c\mu_c i_c; n_d\mu_d i_d) = (\phi_{n_a\mu_a i_a} \phi_{n_b\mu_b i_b} | \phi_{n_c\mu_c i_c} \phi_{n_d\mu_d i_d}) \\ \dots &= \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r_1 d^3r_2 \phi_{n_a\mu_a i_a}^*(\vec{r}_1) \phi_{n_b\mu_b i_b}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{n_c\mu_c i_c}(\vec{r}_1) \phi_{n_d\mu_d i_d}(\vec{r}_2) . \end{aligned} \quad (4.3.142)$$

Wie man am Integral erkennt, gilt **stets**:

$$\begin{aligned} (ji|lk) &= (ij|kl) \\ (kl|ij)^* &= (ij|kl) . \end{aligned} \quad (4.3.143)$$

Im hier vorliegenden Fall **reeller Orbitale** ist die Symmetrie höher, was ein Grund für ihre Benutzung in der Numerik ist:

$$\begin{aligned} (ji|lk) &= (ij|kl) \\ (kl|ij) &= (kj|il) = (il|kj) = (ij|kl) . \end{aligned} \quad (4.3.144)$$

Kombiniert man die beiden obigen Regeln, so erhält man:

$$(ij|kl) = (il|kj) = (ji|lk) = (jk|li) = (kj|il) = (kl|ij) = (li|jk) = (lk|ji) . \quad (4.3.145)$$

Das bedeutet, daß von den $4! = 24$ möglichen Reihenfolgen der vier Integral-Indizes a, b, c, d nur 3 verschiedene Kombinationen auf unterschiedliche Integrale führen. Jeder der vier Integral-Indizes kann auf zwei Arten nach vorn gebracht werden. Die vier verschiedenen Integral-Indizes a, b, c, d können zu folgenden drei verschiedenen Integralen gehören:

$$\begin{aligned} (ab|cd) &= (ad|cb) = \dots \\ (ab|dc) &= (ac|db) = \dots \\ (ac|bd) &= (ad|bc) = \dots \end{aligned} \quad (4.3.146)$$

Mit Hilfe dieser Relationen sortiert man die Integrale und versucht zuerst δ -Orbitale, dann π - und zuletzt σ -Orbitale als Einträge zu haben. Stehen mehrere δ - oder π -Orbitale im Integral, so versucht man die „+“-Komponenten möglichst weit nach vorn zu bringen. Dann gruppiert man die möglichen Integrale nach ihren Orbitalen. Sind diese zum Beispiel alle vier Orbitale vom δ_g -Typ, so gibt es nur die folgenden verschiedenen Integrale:

Fall:	verschiedene Integrale:	
$4 \times \delta_+$	$(\delta_+ \delta_+ \delta_+ \delta_+)$	(4.3.147)
$4 \times \delta_-$	$(\delta_- \delta_- \delta_- \delta_-)$	
$3 \times \delta_+, 1 \times \delta_-$	$(\delta_+ \delta_+ \delta_+ \delta_-)$	
$1 \times \delta_+, 3 \times \delta_-$	$(\delta_+ \delta_- \delta_- \delta_-)$	
$2 \times \delta_+, 2 \times \delta_-$	$(\delta_+ \delta_+ \delta_- \delta_-), (\delta_+ \delta_- \delta_+ \delta_-)$	

Analoges gilt für den Fall von vier π_g -Orbitalen. Im Fall von vier σ_g^+ -Orbitalen gibt es nur ein mögliches Orbital, wenn nur σ_1 eingesetzt wird usw. Nach der Auflistung aller verschiedenen Integrale des jeweiligen Falles, werden Relationen zwischen diesen Integralen erzeugt, oder gezeigt, daß sie identisch Null sind. Dazu nutzt man die Symmetrie-Eigenschaft:

$$((O_R \phi_a), (O_{\bar{R}} \phi_b) | (O_R \phi_c), (O_{\bar{R}} \phi_d)) = (\phi_a \phi_b | \phi_c \phi_d) \quad \text{für alle } O_R \in \mathcal{G} \quad (4.3.148)$$

der Zweiteilchen-Integrale. Diese Eigenschaft folgt aus der Unitarität der Symmetrie-Operatoren $O_R^{-1} = O_R^\dagger$ und aus der Invarianz des Kopplungsterms $1/r_{12}$ bezüglich zweier identischer Symmetrie-Operationen $O_R O_{\bar{R}}$ der beiden Elektronen-Koordinaten. Die Invarianz des Kopplungsterms $1/r_{12}$ wurde bereits in Abschnitt 3.1.3 behandelt und äußert sich nach (2.3.32) als:

$$\left(\frac{1}{r_{12}}\right)' = O_R O_{\bar{R}} \frac{1}{r_{12}} (O_R O_{\bar{R}})^\dagger = \frac{1}{r_{12}} = (O_R O_{\bar{R}})^\dagger \frac{1}{r_{12}} (O_R O_{\bar{R}}), \quad (4.3.149)$$

wobei O_R auf den ersten Koordinaten-Satz \vec{r}_1 und $O_{\bar{R}}$ auf den zweiten Koordinaten-Satz \vec{r}_2 wirkt (siehe 3.1.3). Man kann somit zeigen:

$$\begin{aligned} ((O_R \phi_a), (O_{\bar{R}} \phi_b) | (O_R \phi_c), (O_{\bar{R}} \phi_d)) &= \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r_1 d^3 r_2 \dots \\ &\dots \times (O_R O_{\bar{R}} \phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2))^* \frac{1}{r_{12}} (O_R O_{\bar{R}} \phi_c(\vec{r}_1) \phi_d(\vec{r}_2)) = \\ &\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) (O_R O_{\bar{R}})^\dagger \frac{1}{r_{12}} O_R O_{\bar{R}} \phi_c(\vec{r}_1) \phi_d(\vec{r}_2) \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_c(\vec{r}_1) \phi_d(\vec{r}_2) = (\phi_a \phi_b | \phi_c \phi_d) = (ab | cd). \end{aligned} \quad (4.3.150)$$

Nachdem diese Operatoren auf die Orbitale gewirkt haben, werden sie zu einer Linearkombination der Orbitale, die Basisfunktionen der irred. Darstellung sind.

Diese Linearkombination von Orbitalen wird zu einer von Integralen, denn die Zweiteilchen-Integrale sind, bis auf die Konjugation auf der linken Seite, linear bezüglich der Orbitale. Es gilt:

$$\begin{aligned}
((\alpha f + \beta g)\phi_b|\phi_c\phi_d) &= \alpha^*(f\phi_b|\phi_c\phi_d) + \beta^*(g\phi_b|\phi_c\phi_d) \\
(\phi_a(\alpha f + \beta g)|\phi_c\phi_d) &= \alpha^*(\phi_a f|\phi_c\phi_d) + \beta^*(\phi_a g|\phi_c\phi_d) \\
(\phi_a\phi_b|(\alpha f + \beta g)\phi_d) &= \alpha(\phi_a\phi_b|f\phi_d) + \beta(\phi_a\phi_b|g\phi_d) \\
(\phi_a\phi_b|\phi_c(\alpha f + \beta g)) &= \alpha(\phi_a\phi_b|\phi_c f) + \beta(\phi_a\phi_b|\phi_c g) .
\end{aligned} \tag{4.3.151}$$

Die Herleitung von Relationen ist ziemlich simpel. Zuerst sucht man sich aus den Gruppenelementen Operatoren aus, deren Wirkung auf eine Basisfunktion nicht zu kompliziert, aber dennoch brauchbar ist. Diese Operatoren aus $D_{\infty h}$ sind hier:

$$\begin{aligned}
\hat{\sigma}_v(\beta = 0) &= \hat{\sigma}_{xz} , \\
\hat{C}_\infty(\alpha = \pi) &= \hat{C}_2 , \\
\hat{C}_\infty(\alpha = \pi/2) &= \hat{C}_4 , \\
\hat{C}_\infty(\alpha = \pi/4) &= \hat{C}_8 , \\
\hat{C}_\infty(\alpha = \pi/8) &= \hat{C}_{16} .
\end{aligned} \tag{4.3.152}$$

Mit den Darstellungsmatrizen (3.4.43) für δ_g , π_g und (3.4.21) für σ_g^+ folgt die Wirkung der fünf Operatoren zu:

$$\begin{aligned}
\hat{\sigma}_{xz}\delta_+ &= \delta_+, & \hat{\sigma}_{xz}\delta_- &= -\delta_-, \\
\hat{\sigma}_{xz}\pi_+ &= \pi_+, & \hat{\sigma}_{xz}\pi_- &= -\pi_-, \\
\hat{\sigma}_{xz}\sigma_{10.2} &= \sigma_{10.2},
\end{aligned} \tag{4.3.153}$$

$$\begin{aligned}
\hat{C}_2\delta_+ &= \delta_+, & \hat{C}_2\delta_- &= \delta_-, \\
\hat{C}_2\pi_+ &= -\pi_+, & \hat{C}_2\pi_- &= -\pi_-, \\
\hat{C}_2\sigma_{10.2} &= \sigma_{10.2},
\end{aligned} \tag{4.3.154}$$

$$\begin{aligned}
\hat{C}_4\delta_+ &= -\delta_+, & \hat{C}_4\delta_- &= -\delta_-, \\
\hat{C}_4\pi_+ &= \pi_-, & \hat{C}_4\pi_- &= -\pi_+, \\
\hat{C}_4\sigma_{10.2} &= \sigma_{10.2},
\end{aligned} \tag{4.3.155}$$

$$\begin{aligned}
\hat{C}_8\delta_+ &= \delta_-, & \hat{C}_8\delta_- &= -\delta_+, \\
\hat{C}_8\pi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_+ + \pi_-), & \hat{C}_8\pi_- &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_+ - \pi_-), \\
\hat{C}_8\sigma_{10.2} &= \sigma_{10.2} .
\end{aligned} \tag{4.3.156}$$

$$\begin{aligned}
\hat{C}_{16}\delta_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\delta_+ + \delta_-), & \hat{C}_{16}\delta_- &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\delta_+ - \delta_-), \\
\hat{C}_{16}\pi_+ &= \cos(\frac{\pi}{8})\pi_+ + \sin(\frac{\pi}{8})\pi_-, & \hat{C}_{16}\pi_- &= -\sin(\frac{\pi}{8})\pi_+ + \cos(\frac{\pi}{8})\pi_-, \\
\hat{C}_{16}\sigma_{10.2} &= \sigma_{10.2} .
\end{aligned} \tag{4.3.157}$$

Als Beispiel für deren Anwendung können nun einige Relationen abgeleitet werden, die mit Clebsch-Gordan-Koeffizienten sehr viel mühsamer hergeleitet werden müssten und ohne Gruppentheorie nur schwer erklärt werden könnten.

Als erstes Beispiel kann man zeigen, daß **alle Zweiteilchen-Integrale vom Typ $2 \times \delta_g, 1 \times \pi_g, 1 \times \sigma_g^+$ verschwinden!** Dies folgt direkt durch Anwendung von \hat{C}_2 auf die Integrale nach (4.3.154), denn das einzelne π -Orbital liefert immer ein Vorzeichen, was in jeder Reihenfolge auf die Relation:

$$(** | **) = -(** | **)$$

führt. Auf die gleiche Art und Weise begründet man das **Verschwinden folgender Typen von Zweiteilchen-Integralen:**

$$\begin{array}{lll} -3 \times \delta_g, 1 \times \pi_g & -3 \times \delta_g, 1 \times \sigma_g^+ & -2 \times \delta_g, 1 \times \pi_g, 1 \times \sigma_g^+ \\ -1 \times \delta_g, 3 \times \pi_g & -1 \times \delta_g, 1 \times \pi_g, 2 \times \sigma_g^+ & -1 \times \delta_g, 3 \times \sigma_g^+ \\ -3 \times \pi_g, 1 \times \sigma_g^+ & -1 \times \pi_g, 3 \times \sigma_g^+ & . \end{array} \quad (4.3.158)$$

Von den übrigen Integralen verschwinden nicht alle, aber folgende Typen ($\hat{\sigma}_{xz}$ anwenden):

$$\begin{array}{lll} -3 \times \delta_+, 1 \times \delta_- & -1 \times \delta_+, 3 \times \delta_- & -3 \times \pi_+, 1 \times \pi_- \\ -1 \times \pi_+, 3 \times \pi_- & -2 \times \delta_+, 1 \times \pi_+, 1 \times \pi_- & -2 \times \delta_-, 1 \times \pi_+, 1 \times \pi_- \\ -1 \times \delta_+, 1 \times \delta_-, 2 \times \pi_+ & -1 \times \delta_+, 1 \times \delta_-, 2 \times \pi_- & -1 \times \delta_+, 1 \times \delta_-, 2 \times \sigma^+ \\ -1 \times \pi_+, 1 \times \pi_-, 2 \times \sigma^+ & -1 \times \delta_-, 2 \times \pi_+, 1 \times \sigma^+ & -1 \times \delta_-, 2 \times \pi_-, 1 \times \sigma^+ \\ & -1 \times \delta_+, 1 \times \pi_+, 1 \times \pi_-, 1 \times \sigma^+ . \end{array} \quad (4.3.159)$$

Zwischen den anderen Integralen existieren Relationen, die die Anzahl der unabhängigen Integrale verringern. Als Beispiel für die Herleitung solcher Relationen wende ich \hat{C}_8 und \hat{C}_{16} auf $(\delta_+\delta_+|\delta_+\delta_+)$ an, um die Relationen:

$$\begin{aligned} (\delta_+\delta_+|\delta_+\delta_+) &= (\delta_-\delta_-|\delta_-\delta_-) \\ (\delta_+\delta_+|\delta_+\delta_+) &= (\delta_+\delta_-|\delta_+\delta_-) + 2(\delta_+\delta_+|\delta_-\delta_-) \end{aligned} \quad (4.3.160)$$

zu erhalten. Die Erste folgt direkt:

$$(\delta_+\delta_+|\delta_+\delta_+) = (\hat{C}_8\delta_+\hat{C}_8\delta_+|\hat{C}_8\delta_+\hat{C}_8\delta_+) = (\delta_-\delta_-|\delta_-\delta_-).$$

Für die letzte Relation müssen erst die erhaltenen Integrale mit (4.3.145) sortiert und dann verschwindende Integrale identifiziert werden. Zuletzt verwendet man noch das obige Ergebnis an und erhält somit die gesuchte zweite Relation aus (4.3.160) über:

$$\begin{aligned} (\delta_+\delta_+|\delta_+\delta_+) &= (\hat{C}_{16}\delta_+\hat{C}_{16}\delta_+|\hat{C}_{16}\delta_+\hat{C}_{16}\delta_+) = \dots \\ &= \frac{1}{4}((\delta_+ + \delta_-)(\delta_+ + \delta_-)|(\delta_+ + \delta_-)(\delta_+ + \delta_-)) = \dots \\ &= \frac{1}{2}(\delta_+\delta_+|\delta_+\delta_+) + (\delta_+\delta_+|\delta_-\delta_-) + \frac{1}{2}(\delta_+\delta_-|\delta_+\delta_-). \end{aligned}$$

Die selben Relationen erhält man auch für die Integrale vom Typ $4 \times \pi_g$ usw. Zwischen den nicht-verschwindenden Matrixelementen gibt es die folgenden Relationen:

$$\begin{aligned}
 (\delta_+ \delta_+ | \delta_+ \delta_+) &= (\delta_- \delta_- | \delta_- \delta_-) \\
 (\delta_+ \delta_+ | \delta_+ \delta_+) &= (\delta_+ \delta_- | \delta_+ \delta_-) + 2(\delta_+ \delta_+ | \delta_- \delta_-) \\
 (\pi_+ \pi_+ | \pi_+ \pi_+) &= (\pi_- \pi_- | \pi_- \pi_-) \\
 (\pi_+ \pi_+ | \pi_+ \pi_+) &= (\pi_+ \pi_- | \pi_+ \pi_-) + 2(\pi_+ \pi_+ | \pi_- \pi_-) \\
 (\delta_+ \pi_+ | \delta_+ \pi_+) &= (\delta_+ \pi_- | \delta_+ \pi_-) = (\delta_- \pi_- | \delta_- \pi_-) = (\delta_- \pi_+ | \delta_- \pi_+) \\
 (\delta_+ \pi_+ | \delta_- \pi_-) &= 0 \\
 (\delta_+ \delta_+ | \pi_+ \pi_+) &= (\delta_+ \delta_+ | \pi_- \pi_-) = (\delta_- \delta_- | \pi_- \pi_-) = (\delta_- \delta_- | \pi_+ \pi_+) \\
 (\delta_+ \delta_- | \pi_+ \pi_-) &= -(\delta_+ \delta_- | \pi_- \pi_+) \\
 (\delta_+ \pi_+ | \pi_+ \sigma_x) &= (\delta_- \pi_+ | \pi_- \sigma_x) = (\delta_- \pi_- | \pi_+ \sigma_x) = -(\delta_+ \pi_- | \pi_- \sigma_x) \\
 (\delta_+ \pi_+ | \sigma_x \pi_+) &= (\delta_- \pi_+ | \sigma_x \pi_-) = -(\delta_+ \pi_- | \sigma_x \pi_-) \\
 (\delta_+ \sigma_x | \delta_+ \sigma_y) &= (\delta_- \sigma_x | \delta_- \sigma_y) \\
 (\delta_+ \delta_+ | \sigma_x \sigma_y) &= (\delta_- \delta_- | \sigma_x \sigma_y) \\
 (\pi_+ \sigma_x | \pi_+ \sigma_y) &= (\pi_- \sigma_x | \pi_- \sigma_y) \\
 (\pi_+ \pi_+ | \sigma_x \sigma_y) &= (\pi_- \pi_- | \sigma_x \sigma_y)
 \end{aligned} \tag{4.3.161}$$

In den obigen Integral-Relationen müssen nur die δ - und π -Orbitale aus der selben Schale stammen, die σ_g^+ -Orbitale können verschieden sein, ohne daß die Gültigkeit der Zusammenhänge beeinflußt wird. Durch diese Relationen reicht ein **irreduzibler Satz von 14 Integralen**, um alle von Null verschiedenen Integrale festzulegen. Als Satz wähle ich möglichst einfache Integrale aus den zusammenhängenden Sätzen aus. Für alle möglichen Konfigurationen aus den 5 "Molekül-Schalen":

$$1\delta_g, \quad 1\pi_g, \quad 1\sigma_g^+$$

reichen die folgenden **14 elementaren Zweiteilchen-Integrale** aus:

Typ:	bestimmende Integrale:	
$4 \times \delta_g$	$(\delta_+ \delta_+ \delta_+ \delta_+), (\delta_+ \delta_+ \delta_- \delta_-)$	
$2 \times \delta_g, 2 \times \pi_g$	$(\delta_+ \pi_+ \delta_+ \pi_+), (\delta_+ \delta_+ \pi_+ \pi_+), (\delta_+ \delta_- \pi_+ \pi_-)$	
$2 \times \delta_g, 2 \times \sigma_g^+$	$(\delta_+ \sigma \delta_+ \sigma), (\delta_+ \sigma \sigma \delta_+)$	
$1 \times \delta_g, 2 \times \pi_g, 1 \times \sigma_g^+$	$(\delta_+ \pi_+ \pi_+ \sigma), (\delta_+ \pi_+ \sigma \pi_+)$	(4.3.162)
$4 \times \pi_g$	$(\pi_+ \pi_+ \pi_+ \pi_+), (\pi_+ \pi_+ \pi_- \pi_-)$	
$2 \times \pi_g, 2 \times \sigma_g^+$	$(\pi_+ \sigma \pi_+ \sigma), (\pi_+ \sigma \sigma \pi_+)$	
$4 \times \sigma_g^+$	$(\sigma \sigma \sigma \sigma)$	

Dabei wurden zunächst nur Konfigurationen mit dem σ_1 -Orbital berücksichtigt, was in den allermeisten Fällen ausreicht. Mit diesen 14 Integralen können alle Elektron-Elektron-Matrixelemente berechnet werden, die aus Konfigurationen der "Molekül-Schalen" $1\delta_g$, $1\pi_g$ und $1\sigma_g^+$ resultieren. Die Einschränkung auf diese 14 Zweiteilchen-Integrale ist schon ein großer Fortschritt, aber zusammen mit den 4 verschiedenen Einteilchen-Integralen enthielte meine Ligandenfeldtheorie **18 Parameter**, was weiter reduziert werden muß.

4.3.10 Slater-Condon- und Racah-Parameter

Im letzten Abschnitt wurden alle Zweiteilchen-Integrale aus den 5 verwendeten Orbitalen:

$$\delta_+, \delta_-, \pi_+, \pi_-, \sigma_1$$

aus (4.2.103) auf 14 verschiedene Integrale zurückgeführt. Damit wäre es möglich, den Energiebeitrag der Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch diese 14 Integrale als Parameter auszudrücken. Eine solche Ligandenfeldtheorie wäre zwar sehr allgemein, aber sie kann nur schwer mit numerischen oder experimentellen Daten abgeglichen werden. Nun ist es jedoch möglich, die Zahl der Parameter noch weiter zu reduzieren, indem man für die Einteilchen-Orbitale eine bestimmte Form annimmt, nämlich die aus Abschnitt 4.2 erhaltenen Einteilchen-Orbitale. In diesem Abschnitt werden die obigen 14 Integrale wiederum durch einen Satz von Parametern ersetzt, der jedoch kleiner als 14 ist, was eine Näherung nötig macht. Man nimmt die in Abschnitt 4.2.2 gefundene Form der Einteilchen-Orbitale an:

Symmetrie	Energie	Funktionen
δ_g	ϵ_δ	$\begin{cases} \delta_+ := \phi_{1\delta_g+} = R_{3d}(r)Y_{22+}^r(\theta, \phi) \\ \delta_- := \phi_{1\delta_g-} = R_{3d}(r)Y_{22-}^r(\theta, \phi) \end{cases}$
π_g	ϵ_π	$\begin{cases} \pi_+ := \phi_{1\pi_g+} = R_{3d}(r)Y_{21+}^r(\theta, \phi) \\ \pi_- := \phi_{1\pi_g-} = R_{3d}(r)Y_{21-}^r(\theta, \phi) \end{cases}$
σ_g^+	$\epsilon_{1\sigma}$	$\sigma_1 := \phi_{1\sigma_g^+} = \cos \alpha \cdot R_{3d} \cdot Y_{20} - \sin \alpha \cdot R_{4s} \cdot Y_{00}$
σ_g^+	$\epsilon_{2\sigma}$	$\sigma_2 := \phi_{2\sigma_g^+} = \sin \alpha \cdot R_{3d} \cdot Y_{20} + \cos \alpha \cdot R_{4s} \cdot Y_{00}$

(4.3.163)

Man erkennt, daß die aus der 3d-Schale stammenden Anteile alle die selbe Radialfunktion R_{3d} besitzen, was bereits eine Näherung ist, die sich aber im Rahmen der LFT bewährt hat. Natürlich ist diese Radialfunktion nicht mehr die des ungebundenen Ions, aber es gehen nur ihre Integrale als Parameter in die Theorie ein, weshalb nur ihre Form und nicht die Wellenfunktion selbst eingeht. Wie in Abschnitt 4.2.3 bereits gesagt, ist diese Form eine gewisse Näherung, da hier die θ -Abhängigkeit entsprechend der reellen Kugelflächenfunktionen angenommen wurde. Im allgemeinen Fall wären die Orbitale nur bis auf ihren Azimantalanteil bestimmt, der den Basisfunktionen der irred. Darstellungen von $D_{\infty h}$ entspräche. Die gemachten Annahmen der LFT wurden dabei in Abschnitt 4.2 und die Orbitale in 4.2.3 und 4.2.4 erläutert.

Weiterhin wird der Kopplungsterm des Hamilton-Operators entsprechend der Multipol-Entwicklung (4.2.12) aus Abschnitt 4.2.1 als Potenz-Reihe ausgedrückt. Nach der in 4.2.1 gemachten Herleitung gilt:

$$\hat{\mathcal{H}}_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sum_{m=-k}^k (-1)^m C_m^{(k)}(\theta_1, \phi_1) C_{-m}^{(k)}(\theta_2, \phi_2) \quad (4.3.164)$$

mit:

$$(r_{<}, r_{>}) := \begin{cases} (r_1, r_2) & \text{für } r_1 < r_2 \\ (r_2, r_1) & \text{für } r_2 < r_1 \end{cases} \quad (4.3.165)$$

und $\beta := \angle(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Diese Entwicklung ist hier noch wichtiger als im Falle des Ligandenfeldes, da sie die beiden Koordinaten-Sätze \vec{r}_1 und \vec{r}_2 , über die integriert werden muß, entkoppelt. Weiterhin wird jedes Zweiteilchen-Integral nur durch eine endliche Zahl von Termen ausgedrückt, da keine höheren Einteilchen-Orbitale als δ_g 's vorkommen, die Kugelflächenfunktionen mit $l = 2$ enthalten. Mit Hilfe dieser Entwicklung kann man zeigen [14], daß **für komplexe Kugelflächenfunktionen** $Y_{l_x m_x}$:

$$\begin{aligned} (R_{n_a} Y_{l_a m_a}, R_{n_b} Y_{l_b m_b} | R_{n_c} Y_{l_c m_c}, R_{n_d} Y_{l_d m_d}) &= \dots \\ \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r_1 d^3 r_2 R_{n_a}^*(r_1) Y_{l_a m_a}^*(\theta_1, \phi_1) R_{n_b}^*(r_2) Y_{l_b m_b}^*(\theta_2, \phi_2) \frac{1}{r_{12}} \\ &\quad \times R_{n_c}(r_1) Y_{l_c m_c}(\theta_1, \phi_1) R_{n_d}(r_2) Y_{l_d m_d}(\theta_2, \phi_2) = \dots \\ &= \delta_{m_a+m_b, m_c+m_d} (-1)^{m_a-m_c} \sum_{k=0}^{\infty} R^k(n_a n_b; n_c n_d) c^k(l_a m_a; l_c m_c) c^k(l_b m_b; l_d m_d) \end{aligned} \quad (4.3.166)$$

gilt, wobei der Spin-Anteil bereits in (4.3.135) abgespalten wurde. Die Y_{lm} 's in dieser Formel sind komplex, also müssen die reellen Kugelflächenfunktionen in den obigen Orbitalen ersetzt werden. Die c^k 's sind bereits aus Abschnitt 4.2.1 bekannt und wurden dort in (4.2.53) tabelliert:

$$c^k(lm, l'm') = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{k m-m'}(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi). \quad (4.3.167)$$

Die R^k 's sind durch:

$$\begin{aligned} R^k(n_a n_b; n_c n_d) &:= \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \dots \\ &\quad \times R_{n_a}^*(r_1) R_{n_b}^*(r_2) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} R_{n_c}(r_1) R_{n_d}(r_2) \end{aligned} \quad (4.3.168)$$

definiert und werden als **Slater-Integrale** bezeichnet. Mit Hilfe dieser Relation können alle Zweiteilchen-Integrale der hier verwendeten Orbitale (4.3.163) vereinfacht werden. Die Verarbeitung der verschiedenen Integrale ist aufwendig und wird hier nicht gezeigt, aber das resultierende Endergebnis wird in (4.3.172) und (4.3.174) angegeben.

Da hier nur zwei reelle Radialteile, nämlich R_{3d} und R_{4s} auftreten, kommen nur die folgenden Slater-Integrale in den Zweiteilchen-Integralen vor:

$$\begin{aligned} F^0 &:= R^0(3d, 3d; 3d, 3d), & F^2 &:= R^2(3d, 3d; 3d, 3d), & F^4 &:= R^4(3d, 3d; 3d, 3d), \\ f^0 &:= R^0(3d, 4s; 3d, 4s), & g^2 &:= R^2(3d, 3d; 4s, 4s), & h^2 &:= R^2(3d, 3d; 3d, 4s), \\ R^0 &:= R^0(4s, 4s; 4s, 4s). \end{aligned} \quad (4.3.169)$$

Von diesen Slater-Integralen spaltet man nun noch numerische Faktoren ab, so daß die Zweiteilchen-Integrale keine Brüche mehr enthalten, was auf:

$$\begin{aligned} F_0 &:= F^0, & F_2 &:= \frac{1}{49}F^2, & F_4 &:= \frac{1}{441}F^4, \\ f_0 &:= f^0, & g_2 &:= \frac{1}{5}g^2, & R_0 &:= R^0, \\ h_2 &:= \frac{1}{7\sqrt{5}}h^2 \end{aligned} \tag{4.3.170}$$

führt. Die **Parameter, bis auf h_2 sind alle positiv**, was man an ihrer expliziten Form (4.3.168) sieht. Für h_2 gilt dies nicht zwingend, da das Produkt aus dem Radialteil von 3d und 4s mehr negative Werte enthalten könnte, was aber nie auftrat. Falle allgemeiner Radialteile nicht zwingend ist. Diese Eigenschaft ermöglicht einige Aussagen über die Energie-Reihenfolgen der aus ihnen berechneten Niveaus, ohne daß dazu explizite Zahlenwerte benötigt werden. Diese Diskussion wird dann in den verschiedenen Fällen durchgeführt. Die F^k 's und auch die F_k 's sind die bekannten **Slater-Condon-Parameter**, die in der Atomphysik die Energieniveaus der LS -Terme (von d^n -Konfigurationen) parametrisieren und daher tabelliert sind. Zusätzlich definiere ich wegen der Kürze noch:

$$\kappa := \cos \alpha, \quad \sigma := \sin \alpha. \tag{4.3.171}$$

Mit diesen Definitionen erhält man die Tabelle:

a	b	c	d	$(ab cd)$ in Slater-Condon-Parametern
δ_+	δ_+	δ_+	δ_+	$F_0 + 4F_2 + 36F_4$
δ_+	δ_+	δ_-	δ_-	$35F_4$
π_+	π_+	π_+	π_+	$F_0 + 4F_2 + 36F_4$
π_+	π_+	π_-	π_-	$3F_2 + 20F_4$
σ_1	σ_1	σ_1	σ_1	$\kappa^4(F_0 + 4F_2 + 36F_4) - 8\kappa^3\sigma h_2 + 2\kappa^2\sigma^2(f_0 + 2g_2) + \sigma^4 R_0$
δ_+	π_+	δ_+	π_+	$F_0 - 2F_2 - 4F_4$
δ_+	δ_+	π_+	π_+	$3F_2 + 20F_4$
δ_+	δ_-	π_+	π_-	$3F_2 - 15F_4$
δ_+	σ_1	δ_+	σ_1	$\kappa^2(F_0 - 4F_2 + 6F_4) + 4\kappa\sigma h_2 + \sigma^2 f_0$
δ_+	δ_+	σ_1	σ_1	$\kappa^2(4F_2 + 15F_4) + 4\kappa\sigma h_2 + \sigma^2 g_2$
π_+	σ_1	π_+	σ_1	$\kappa^2(F_0 + 2F_2 - 24F_4) - 2\kappa\sigma h_2 + \sigma^2 f_0$
π_+	π_+	σ_1	σ_1	$\kappa^2(F_2 + 30F_4) - 2\kappa\sigma h_2 + \sigma^2 g_2$
δ_+	π_+	π_+	σ_1	$\sqrt{3}\kappa(F_2 - 5F_4) - \sqrt{3}\sigma h_2$
δ_+	π_+	σ_1	π_+	$-2\sqrt{3}\kappa(F_2 - 5F_4) - \sqrt{3}\sigma h_2$

$$\tag{4.3.172}$$

für die 14 elementaren Integrale aus (4.3.162). Diese Tabelle wurde hier eigens für die gemischten σ -Orbitale konstruiert, aber für reine d-Orbitale, also im Fall

$\alpha = 0$ findet man sie zum Beispiel in [22]. Mit Hilfe der hergeleiteten Relationen (4.3.161), kann man alle von Null verschiedenen Integrale durch die obigen Slater-Condon-Parameter ausdrücken. Die Slater-Condon-Parameter sind proportional zu einem Slater-Integral und somit **immer positiv**. Ersetzt man:

$$\kappa \rightarrow \sigma \text{ und } \sigma \rightarrow -\kappa ,$$

so ersetzt man alle σ_1 -Orbitale im Integral durch σ_2 , was auch durch:

$$\alpha \rightarrow \alpha - \pi/2$$

erreicht werden kann, und erhält so Integrale mit σ_2 , falls das gewünscht wird.

Nun gibt es einen genialen Satz von Parametern nach *Racah*, deren Bedeutung erst später in den Termenergien klar wird. Diese **Racah-Parameter** A, B, C sind eigentlich Linearkombinationen der Slater-Condon-Parameter F_0, F_2 und F_4 , aber ich füge hier noch welche hinzu, die wiederkehrende Parameterkombinationen in den Termenergien zusammenfassen:

$$\begin{aligned} A &:= F_0 - 49F_4, & B &:= F_2 - 5F_4, & C &:= 35F_4, \\ a &:= f_0 - g_2, & \kappa &:= \cos \alpha & \sigma &:= \sin \alpha \end{aligned} \quad (4.3.173)$$

Die Form der Integrale in **Racah-Parametern** lautet:

a	b	c	d	$(ab cd)$ in Racah-Parametern
δ_+	δ_+	δ_+	δ_+	$A + 4B + 3C$
δ_+	δ_+	δ_-	δ_-	C
π_+	π_+	π_+	π_+	$A + 4B + 3C$
π_+	π_+	π_-	π_-	$3B + C$
σ_1	σ_1	σ_1	σ_1	$\kappa^4(A + 4B + 3C) - 8\kappa^3\sigma h_2 + 2\kappa^2\sigma^2(f_0 + 2g_2) + \sigma^4 R_0$
δ_+	π_+	δ_+	π_+	$A - 2B + C$
δ_+	δ_+	π_+	π_+	$3B + C$
δ_+	δ_-	π_+	π_-	$3B$
δ_+	σ_1	δ_+	σ_1	$\kappa^2(A - 4B + C) + 4\kappa\sigma h_2 + \sigma^2 f_0$
δ_+	δ_+	σ_1	σ_1	$\kappa^2(4B + C) + 4\kappa\sigma h_2 + \sigma^2 g_2$
π_+	σ_1	π_+	σ_1	$\kappa^2(A + 2B + C) - 2\kappa\sigma h_2 + \sigma^2 f_0$
π_+	π_+	σ_1	σ_1	$\kappa^2(B + C) - 2\kappa\sigma h_2 + \sigma^2 g_2$
δ_+	π_+	π_+	σ_1	$\sqrt{3} \kappa B - \sqrt{3} \sigma h_2$
δ_+	π_+	σ_1	π_+	$-2\sqrt{3} \kappa B - \sqrt{3} \sigma h_2$

$$(4.3.174)$$

und wird so verwendet. Auch diese Tabelle findet man nur für $\alpha = 0$ z.B. in [22]. Man sieht, daß die Zahl der Parameter von 14 Integralen auf 8 Parameter reduziert wurde, wobei der Mischungswinkel α in κ und σ auch mitgezählt wurde.

4.3.11 Term-Energien, Konfigurationswechselwirkung

Nun ist es endlich möglich, Matrixelemente zu berechnen, denn es sind die Zweiteilchen-Integrale hergeleitet und in (4.3.174) tabelliert worden und die Wellenfunktionen der Terme, die sich aus den Konfigurationen zweier Elektronen in den ersten 4 "Molekül-Schalen":

$$\delta_g, \quad \pi_g, \quad 1\sigma_g^+, \quad (2\sigma_g^+)$$

ergeben, sind auch bekannt und in Abschnitt 4.3.7 aufgelistet.

Die Matrixelemente des Hamilton-Operators:

$$\hat{\mathcal{H}}(1, 2) = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}} \quad (4.3.175)$$

zwischen Slater-Determinanten werden mit Hilfe der Methoden aus Abschnitt 4.3.8 auf eine Linearkombination von Ein- und Zweiteilchen-Integralen entwickelt. Danach spaltet man die Spinanteile aus diesen Integralen ab. Für die Einteilchen-Integrale macht man das nach:

$$(\chi_{n_k \mu_k i_k}^{m_k} | \hat{h} | \chi_{n_l \mu_l i_l}^{m_l}) = \delta_{m_k, m_l} (n_k \mu_k i_k | \hat{h} | n_l \mu_l i_l) \quad (4.3.176)$$

mit:

$$(n_k \mu_k i_k | \hat{h} | n_l \mu_l i_l) = \delta_{n_k, n_l} \delta_{\mu_k, \mu_l} \delta_{i_k, i_l} \epsilon_{n_k \mu_k} \quad (4.3.177)$$

und den Einteilchen-Energien ϵ_δ , ϵ_π , $\epsilon_{1\sigma}$ und $\epsilon_{2\sigma}$ aus (4.3.34) bzw. (4.2.97). Für die Zweiteilchen-Integrale spaltet man den Spin-Anteil nach:

$$(ab|cd) = \delta_{m_a, m_c} \delta_{m_b, m_d} (n_a \mu_a i_a; n_b \mu_b i_b | n_c \mu_c i_c; n_d \mu_d i_d) \quad (4.3.178)$$

ab, wobei die Symmetrien, Auswahlregeln und Ausdrücke für die Zweiteilchen-Integrale der Ortsanteile dem Abschnitt 4.3.9 und 4.3.10 zu entnehmen sind.

Als Beispiel werde ich nun die Termenergien einiger Triplets berechnen, um die Methode zu illustrieren. Der Vorteil der Triplets liegt darin, daß sie nur aus sehr wenigen Determinanten bestehen und für ein Spektrum sehr wichtig sind. Die Wellenfunktionen wurden alle hergeleitet und in Abschnitt 4.3.7 aufgelistet.

Zu ${}^3\Delta_g(\delta_g 1\sigma_g^+)$:

Die Zweiteilchen-Wellenfunktionen lauten nach (4.3.97) und Abschnitt 4.3.6 einfach:

$$\begin{aligned} |{}^3\Delta_g(\delta_g 1\sigma_g^+), \gamma = +, M_S = 1\rangle &= |{}^3\Delta_+(\delta_g 1\sigma_g^+)\rangle = |\delta_+ \sigma_1\rangle \\ |{}^3\Delta_g(\delta_g 1\sigma_g^+), \gamma = -, M_S = 1\rangle &= (1/2i) \hat{L}_z |{}^3\Delta_+(\delta_g 1\sigma_g^+)\rangle = |\delta_- \sigma_1\rangle \end{aligned}$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} \langle {}^3\Delta_+(\delta_g 1\sigma_g^+) | \hat{\mathcal{H}} | {}^3\Delta_+(\delta_g 1\sigma_g^+) \rangle &= \langle \delta_+\sigma_1 | \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}} | \delta_+\sigma_1 \rangle = \\ &= (\delta_+ | \hat{h} | \delta_+) + (\sigma_1 | \hat{h} | \sigma_1) + (\delta_+\sigma_1 | \delta_+\sigma_1) - (\delta_+\delta_+ | \sigma_1\sigma_1) \end{aligned}$$

und:

$$\begin{aligned} \langle {}^3\Delta_-(\delta_g 1\sigma_g^+) | \hat{\mathcal{H}} | {}^3\Delta_-(\delta_g 1\sigma_g^+) \rangle &= \langle \delta_-\sigma_1 | \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}} | \delta_-\sigma_1 \rangle = \\ &= (\delta_- | \hat{h} | \delta_-) + (\sigma_1 | \hat{h} | \sigma_1) + (\delta_-\sigma_1 | \delta_-\sigma_1) - (\delta_-\delta_- | \sigma_1\sigma_1) . \end{aligned}$$

Mit den Integralen:

$$\begin{aligned} (\sigma_1 | \hat{h} | \sigma_1) &= \epsilon_{1\sigma} \\ (\delta_+ | \hat{h} | \delta_+) &= (\delta_- | \hat{h} | \delta_-) = \epsilon_\delta \\ (\delta_+\sigma_1 | \delta_+\sigma_1) &= (\delta_-\sigma_1 | \delta_-\sigma_1) = \kappa^2(A - 4B + C) + 4\kappa\sigma h_2 + \sigma^2 f_0 \\ (\delta_+\delta_+ | \sigma_1\sigma_1) &= (\delta_-\delta_- | \sigma_1\sigma_1) = \kappa^2(4B + C) + 4\kappa\sigma h_2 + \sigma^2 g_2 \end{aligned}$$

folgt:

$$\begin{aligned} \langle {}^3\Delta_-(\delta_g 1\sigma_g^+) | \hat{\mathcal{H}} | {}^3\Delta_-(\delta_g 1\sigma_g^+) \rangle &= \langle {}^3\Delta_-(\delta_g 1\sigma_g^+) | \hat{\mathcal{H}} | {}^3\Delta_-(\delta_g 1\sigma_g^+) \rangle = \dots \\ &= \epsilon_\delta + \epsilon_{1\sigma} + (\delta_+\sigma_1 | \delta_+\sigma_1) - (\delta_+\delta_+ | \sigma_1\sigma_1) = \dots \\ &= \epsilon_\delta + \epsilon_{1\sigma} + \kappa^2(A - 8B) + \sigma^2(f_0 - g_2) = \dots \\ &= \epsilon_\delta + \epsilon_{1\sigma} + \cos^2(\alpha)(A - 8B) + \sin^2(\alpha)(f_0 - g_2) . \end{aligned}$$

Außerdem kann man leicht zeigen, daß für diese Zustände:

$$\langle {}^3\Delta_g\gamma_1 MS_1 | \hat{\mathcal{H}} | {}^3\Delta_g\gamma_2 MS_2 \rangle = \langle {}^3\Delta_g\gamma_2 MS_2 | \hat{\mathcal{H}} | {}^3\Delta_g\gamma_1 MS_1 \rangle = E_{3\Delta_g} \delta_{\gamma_1, \gamma_2} \delta_{MS_1, MS_2}$$

gilt, was ja Voraussetzung dafür ist, daß diese Zustände Eigenfunktionen des Hamilton-Operators sind. Die Orthogonalität der Zustände dieses Terms läßt sich leicht zeigen, was jedoch nicht durchgeführt wird.

Zu ${}^3\Phi_g(\delta_g\pi_g)$:

Die erste Zweiteilchen-Wellenfunktion lautet nach (4.3.99):

$$|{}^3\Phi_+(\delta_g\pi_g)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\delta_+\pi_+\rangle - |\delta_-\pi_-\rangle) .$$

Dies ist ein Beispiel für eine Wellenfunktion aus mehr als einer Determinanten, wobei es ausreicht, die Energie für eine der beiden Φ -Komponenten zu berechnen. Man erhält:

$$\begin{aligned} \langle {}^3\Phi_+(\delta_g\pi_g) | \hat{\mathcal{H}} | {}^3\Phi_+(\delta_g\pi_g) \rangle &= \frac{1}{2} (\langle \delta_+\pi_+ | - \langle \delta_-\pi_- |) \hat{\mathcal{H}} (|\delta_+\pi_+\rangle - |\delta_-\pi_-\rangle) = \\ &= \frac{1}{2} (\langle \delta_+\pi_+ | \hat{\mathcal{H}} | \delta_+\pi_+\rangle - \langle \delta_+\pi_+ | \hat{\mathcal{H}} | \delta_-\pi_-\rangle - \langle \delta_-\pi_- | \hat{\mathcal{H}} | \delta_+\pi_+\rangle + \langle \delta_-\pi_- | \hat{\mathcal{H}} | \delta_-\pi_-\rangle) \\ &= \epsilon_\delta + \epsilon_\pi + (\delta_+\pi_+ | \delta_+\pi_+) - (\delta_+\delta_+ | \pi_+\pi_+) - (\delta_+\delta_- | \pi_+\pi_-) \\ &= \epsilon_\delta + \epsilon_\pi + A - 8B , \end{aligned}$$

was ein einfacher Ausdruck ist, da das problematische σ -Orbital in der Konfiguration nicht vorkommt.

Zu ${}^3\Pi_g(\delta_g\pi_g)$ und ${}^3\Pi_g(\pi_g1\sigma_g^+)$:

Bis hierhin habe ich Terme betrachtet, die im Rahmen der einbezogenen Konfigurationen nur einmal vorkommen. Das folgende Beispiel zeigt einen Term, der in zwei Konfigurationen vorkommt. Im Fall mehrerer gleicher Terme aus verschiedenen Konfigurationen muß die Hamilton-Matrix zusätzlich nachdiagonalisiert werden, denn es gibt von Null verschiedene Nebendiagonal-Elemente, welche eine Verschiebung der Energien und eine Vermischung der Wellenfunktionen nach sich ziehen. Dieses Phänomen heißt **Konfigurations-Wechselwirkung**, was aus dem Englischen als **configuration-interaction** oder **CI** bekannt ist. Dieser Effekt muß hier wegen der energetischen Nähe der Konfigurationsenergien berücksichtigt werden, was nicht verwunderlich ist, da hier fast jede mögliche Komplikation auftritt. Die jeweils erste Wellenfunktion lautet nach (4.3.101) und (4.3.108):

$$\begin{aligned} |{}^3\Pi_+(\delta_g\pi_g)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\delta_+\pi_+\rangle + |\delta_-\pi_-\rangle), \\ |{}^3\Pi_+(\pi_g1\sigma_g^+)\rangle &= |\pi_+\sigma_1\rangle. \end{aligned}$$

Die Energien der beiden Terme lauten damit:

$$\begin{aligned} E({}^3\Pi_+(\delta_g\pi_g)) &= \langle {}^3\Pi_+(\delta_g\pi_g) | \hat{\mathcal{H}} | {}^3\Pi_+(\delta_g\pi_g) \rangle \\ &= \epsilon_\delta + \epsilon_\pi + (\delta_+\pi_+ | \delta_+\pi_+) - (\delta_+\delta_+ | \pi_+\pi_+) + (\delta_+\delta_- | \pi_+\pi_-) \\ &= \epsilon_\delta + \epsilon_\pi + A - 2B \end{aligned}$$

und:

$$\begin{aligned} E({}^3\Pi_+(\pi_g1\sigma_g^+)) &= \epsilon_\pi + \epsilon_{1\sigma} + (\pi_+\sigma_1 | \pi_+\sigma_1) - (\pi_+\pi_+ | \sigma_1\sigma_1) \\ &= \epsilon_\pi + \epsilon_{1\sigma} + \kappa^2(A + B) + \sigma^2(f_0 - g_2). \end{aligned}$$

Nun besteht zwischen diesen beiden Termen eine Konfigurationswechselwirkung über das **Nebendiagonalelement**:

$$\begin{aligned} \langle {}^3\Pi_+(\delta_g\pi_g) | \hat{\mathcal{H}} | {}^3\Pi_+(\pi_g1\sigma_g^+) \rangle &= \langle {}^3\Pi_+(\pi_g1\sigma_g^+) | \hat{\mathcal{H}} | {}^3\Pi_+(\delta_g\pi_g) \rangle \\ &= \sqrt{2} ((\delta_+\pi_+ | \pi_+\sigma_1) - (\delta_+\pi_+ | \sigma_1\pi_+)) \\ &= 3\sqrt{6} \kappa B \quad . \end{aligned}$$

Im Rahmen der hier einbezogenen ‘‘Molekülschalen’’ $1\delta_g$, $1\pi_g$ und $1\sigma_g^+$ gibt es keine weiteren ${}^3\Pi_g$ -Terme aus anderen Konfigurationen, deren Einfluß eingebaut werden müßte. Um möglichst korrekte Energien zu bekommen, muß also die Konfigurationswechselwirkung dieser beiden Terme berücksichtigt werden, indem als

Termenergien die Eigenwerte der Hamilton-Matrix:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{2e^-}(^3\Pi_g) &= \begin{pmatrix} E(^3\Pi_+(\pi_g 1\sigma_g^+)) & \langle ^3\Pi_+(\delta_g \pi_g) | \hat{\mathcal{H}} | ^3\Pi_+(\pi_g 1\sigma_g^+) \rangle \\ \langle ^3\Pi_+(\delta_g \pi_g) | \hat{\mathcal{H}} | ^3\Pi_+(\pi_g 1\sigma_g^+) \rangle & E(^3\Pi_+(\delta_g \pi_g)) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \epsilon_\pi + \epsilon_{1\sigma} + \kappa^2(A + B) + \sigma^2(f_0 - g_2) & 3\sqrt{6} \kappa B \\ 3\sqrt{6} \kappa B & \epsilon_\delta + \epsilon_\pi + A - 2B \end{pmatrix} \end{aligned}$$

bestimmt werden. Dies ist wieder ein 2×2 -Eigenwertproblem, dessen Eigenwerte zusammen mit den folgenden Problemen in (4.3.185) angegeben werden.

Die ds-Hybridisierung verändert nicht nur die Energie der Orbitale und Konfigurationen, sondern hat auch Einfluß auf die Konfigurationswechselwirkung indem die Nebendiagonalelemente, wie das obige, vom Hybridisierungswinkel α abhängig werden ($\kappa = \cos(\alpha)$).

Zu $^3\Sigma_g^-(\delta_g^2)$ und $^3\Sigma_g^-(\pi_g^2)$:

Auch für $^3\Sigma_g^-$ gibt es zwei Terme. Die Zwei-Teilchen-Orbitale lauten:

$$\begin{aligned} |^3\Sigma_g^-(\delta_g^2)\rangle &= |\delta_+ \delta_- \rangle \\ |^3\Sigma_g^-(\pi_g^2)\rangle &= |\pi_+ \pi_- \rangle, \end{aligned}$$

was auf die Hamilton-Matrix:

$$\mathcal{H}_{2e^-}(^3\Sigma_g^-) = \begin{pmatrix} 2\epsilon_\pi + A - 5B & 6B \\ 6B & 2\epsilon_\delta + A + 4B \end{pmatrix}$$

führt. Diese beiden Zustände werden von der ds-Hybridisierung überhaupt nicht verändert!

Zu $^3\Sigma_g^+(1\sigma_g^+ 2\sigma_g^+)$:

Zuletzt will ich noch einen Term angeben, der interessante Möglichkeiten zur Auswertung eröffnet. Er stammt aus der bisher nicht angegebenen Konfiguration:

$$1\sigma_g^+ 2\sigma_g^+ = ^3\Sigma_g^+ \oplus ^1\Sigma_g^+. \quad (4.3.179)$$

Seine Wellenfunktion lautet einfach:

$$|^3\Sigma_g^+(1\sigma_g^+ 2\sigma_g^+)\rangle = |\sigma_1 \sigma_2 \rangle, \quad (4.3.180)$$

was auf eine Energie von:

$$\begin{aligned} E(^3\Sigma_g^+(1\sigma_g^+ 2\sigma_g^+)) &= \langle \sigma_1 \sigma_2 | \hat{\mathcal{H}} | \sigma_1 \sigma_2 \rangle \\ &= \epsilon_{1\sigma} + \epsilon_{2\sigma} + (\sigma_1 \sigma_2 | \sigma_1 \sigma_2) - (\sigma_1 \sigma_2 | \sigma_1 \sigma_2) \\ &= \epsilon_{1\sigma} + \epsilon_{2\sigma} + f_0 - g_2 \end{aligned} \quad (4.3.181)$$

führt.

Vereinfachungen:

Ich will die Energien noch einfacher schreiben, damit die spätere Auswertung der numerischen Daten erleichtert wird. Dazu mache ich folgendes:

- 1.) Abziehen einer gemeinsamen Konstanten von den Energien
- 2.) Zusammenfassen sich wiederholender Kombinationen von Parametern.

Zum ersten Punkt ist noch zu sagen, daß diese Konstante nicht von den Nebendiagonalelementen abgezogen werden muß, da die Mehrteilchen-Orbitale orthogonal sind. Es ist also:

$$\langle \Psi | (\hat{\mathcal{H}} - \hat{1}\text{konst.}) | \Phi \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle \quad \text{für } \Psi \neq \Phi, \quad (4.3.182)$$

weshalb die Konstante nur von den Diagonalelementen abgezogen werden muß. Dadurch bleiben die Lösungen der beiden Eigensysteme bis auf Abzug der Konstanten von den Eigenwerten unverändert. Die hier abgezogene Konstante ist:

$$2\epsilon_\delta + A. \quad (4.3.183)$$

Außerdem definiert man noch die Größen:

$$\begin{aligned} e_\pi &:= \epsilon_\pi - \epsilon_\delta, & e_{1\sigma} &:= \epsilon_{1\sigma} - \epsilon_\delta, & e_{2\sigma} &:= \epsilon_{2\sigma} - \epsilon_\delta, \\ K &:= e_{1\sigma} + \sigma^2(f_0 - g_2) - (1 - \kappa^2)A \end{aligned} \quad (4.3.184)$$

Dabei sind die neuen Einteilchenenergien die Differenzen der alten zur Einteilchenenergie der δ -Orbitale, welche hier fast immer die Kleinste ist. Die Konstante K fasst die obige Kombination von Parametern zusammen, die immer wieder auftritt. Damit lauten die beiden Hamilton-Matrizen für ${}^3\Pi_g$ und ${}^3\Sigma_g^-$:

$$\mathcal{H}_{2e^-}({}^3\Pi_g) = \begin{pmatrix} e_\pi + K - 2B + \kappa^2 B & 3\sqrt{6} \kappa B \\ 3\sqrt{6} \kappa B & e_\pi - 2B \end{pmatrix}$$

und:

$$\mathcal{H}_{2e^-}({}^3\Sigma_g^-) = \begin{pmatrix} 2e_\pi - 5B & 6B \\ 6B & 4B \end{pmatrix}.$$

Die Eigenwerte lauten:

$$\begin{aligned} 1E({}^3\Pi_g) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi + K - 2B + \kappa^2 B - \sqrt{(K + 2B + \kappa^2 B)^2 + 216\kappa^2 B^2} \right) \\ 2E({}^3\Pi_g) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi + K - 2B + \kappa^2 B + \sqrt{(K + 2B + \kappa^2 B)^2 + 216\kappa^2 B^2} \right) \\ 1E({}^3\Sigma_g^-) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi - B - \sqrt{(2e_\pi - 9B)^2 + 144B^2} \right) \\ 2E({}^3\Sigma_g^-) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi - B + \sqrt{(2e_\pi - 9B)^2 + 144B^2} \right). \end{aligned} \quad (4.3.185)$$

Nun kann eine Zusammenfassung der Ergebnisse angegeben werden.

Zusammenfassung:

Die Energieniveaus der Triplets lauten folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
 E(^3\Phi_g) &= e_\pi - 8B \\
 E(^3\Delta_g) &= K - 8\kappa^2 B \\
 1E(^3\Pi_g) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi + K - 2B + \kappa^2 B - \sqrt{(K + 2B + \kappa^2 B)^2 + 216\kappa^2 B^2} \right) \\
 2E(^3\Pi_g) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi + K - 2B + \kappa^2 B + \sqrt{(K + 2B + \kappa^2 B)^2 + 216\kappa^2 B^2} \right) \\
 1E(^3\Sigma_g^-) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi - B - \sqrt{(2e_\pi - 9B)^2 + 144B^2} \right) \\
 2E(^3\Sigma_g^-) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi - B + \sqrt{(2e_\pi - 9B)^2 + 144B^2} \right)
 \end{aligned} \tag{4.3.186}$$

und damit sind 6 Triplett-Energien durch 4 Parameter ausgedrückt, was eine **Auswertung möglich** macht. Könnte ich die Parameter in K nicht in einer Konstanten zusammenfassen, so wäre eine alleinige Auswertung der Triplets ohne Singletts nicht möglich. Der Informationsgehalt der Triplett-Niveaus in dieser Näherung erfordert jedoch keine weiteren unabhängigen Parameter. Der Racah-Parameter C kommt somit nur in den Singletts vor, die gegenüber den Triplets weitere Informationen enthalten, was einen zusätzlichen unabhängigen Parameter nötig macht.

Ein Nachteil dieser Theorie ist, daß man die Einteilchen-Energie $e_{1\sigma}$ und auch $e_{2\sigma}$ nicht aus den Energieniveaus bestimmen kann, denn diese Energien kommen nie allein, sondern immer nur innerhalb einer Konstanten vor, die die Summe mehrerer Parameter ist. Umgekehrt könnte man natürlich alle Triplett-Niveaus aus vorgegebenen Parametern:

$$e_\pi, K, B$$

und:

$$\alpha \quad \text{in} \quad \kappa = \cos(\alpha), \quad \sigma = \sin(\alpha)$$

bestimmen, wobei K ein problematischer Parameter:

$$K := e_{1\sigma} + \sigma^2(f_0 - g_2) - (1 - \kappa^2)A \tag{4.3.187}$$

ist. Doch zuerst soll durch eine Bestimmung der wichtigsten Ligandenfeld-Parameter und Vergleich mit in der Standard-LFT benutzten Werten herausgefunden werden, ob die Vorhersage der richtigen Energie-Reihenfolge auch auf realistische Werte von B und C führt. Weiterhin ist die Größe des Mischwinkels α äußerst interessant!

4.3.12 Die Theorie für TiX_2

Die betrachteten Moleküle mit zwei Elektronen im Ligandenfeld sind TiF_2 und TiCl_2 . Die oben berechneten Energieniveaus sollten bei diesen Molekülen zu finden sein. Bei der Herleitung gehe ich immer davon aus, daß das zweite σ_g^+ -Orbital σ_2 recht hoch in der Energie liegt und seine Konfigurationen nur einen sehr geringen Beitrag zu den ersten Energie-Termen leisten, weshalb ich sie hier überall vernachlässige. Die Kopplung der beiden Einteilchen-Orbitale der ungestörten Konfigurationen führte auf die Wellenfunktionen der Terme, die durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung aus den Konfigurationen hervorgehen. Zum Beispiel wird im Fall der Konfiguration δ_g^2 aus dem 6-fach entarteten Energie-Niveau $2\epsilon_\delta$ das nicht-entartete Niveau $^1\Sigma_g^+$, das dreifach (Spin-) entartete Niveau $^3\Sigma_g^-$ und das zweifach (Bahn-) entartete Niveau $^1\Gamma_g$. Die Energien dieser Terme sollen nun soweit wie möglich berechnet werden.

Im vorherigen Abschnitt wurden die Energien der Triplets bereits bestimmt, so daß die Vorgehensweise nun klar sein sollte und die Energien der Singletts nur noch in einer Liste angegeben werden müssen. Die **Triplet-Energien** sind:

$$\begin{aligned}
 1E(^3\Phi_g) &= e_\pi - 8B \\
 1E(^3\Delta_g) &= K - 8\kappa^2 B \\
 1E(^3\Pi_g) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi + K - 2B + \kappa^2 B - \sqrt{(K + 2B + \kappa^2 B)^2 + 216\kappa^2 B^2} \right) \\
 2E(^3\Pi_g) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi + K - 2B + \kappa^2 B + \sqrt{(K + 2B + \kappa^2 B)^2 + 216\kappa^2 B^2} \right) \\
 1E(^3\Sigma_g^-) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi - B - \sqrt{(2e_\pi - 9B)^2 + 144B^2} \right) \\
 2E(^3\Sigma_g^-) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi - B + \sqrt{(2e_\pi - 9B)^2 + 144B^2} \right)
 \end{aligned} \tag{4.3.188}$$

mit: $K := e_\sigma + \sigma^2(f_0 - g_2) - (1 - \kappa^2)A$.

Die **Singlett-Energien**, bis auf $^1\Sigma_g^+$ sind:

$$\begin{aligned}
 1E(^1\Gamma_g) &= 4B + 2C \\
 1E(^1\Phi_g) &= e_\pi + 4B + 2C \\
 1/2E(^1\Delta_g) &= \frac{1}{2} \left(L + 2e_\pi + B + 2C + 2\kappa^2 C + 8\kappa\sigma h_2 \mp \dots \right. \\
 &\quad \left. \mp \sqrt{(2e_\pi + B + 2C - L - 2\kappa^2 C - 8\kappa\sigma h_2)^2 + 48(\kappa B - \sigma h_2)^2} \right) \\
 1/2E(^1\Pi_g) &= \frac{1}{2} \left(L + 2e_\pi - 2B + 2C + \kappa^2(3B + 2C) - 4\kappa\sigma h_2 \mp \dots \right. \\
 &\quad \left. \mp \sqrt{(L + 2B - 2C + \kappa^2(3B + 2C) - 4\kappa\sigma h_2)^2 + 24(\kappa B + 2\sigma h_2)^2} \right)
 \end{aligned} \tag{4.3.189}$$

mit: $L := e_\sigma + \sigma^2(f_0 + g_2) - (1 - \kappa^2)A = K + 2\sigma^2 g_2$.

Zur Bestimmung der $^1\Sigma_g^+$ -Energien müssen die Eigenwerte folgender Hamilton-

Matrix der Dimension 3×3 gefunden werden:

$$\mathcal{H}_{2e^-}(^1\Sigma_g^+) = \begin{pmatrix} E(^1\Sigma_g^+(\sigma_1^2)) & \langle ^1\Sigma_g^+(\sigma_1^2) | \hat{\mathcal{H}} | ^1\Sigma_g^+(\delta_g^2) \rangle & \langle ^1\Sigma_g^+(\sigma_1^2) | \hat{\mathcal{H}} | ^1\Sigma_g^+(\pi_g^2) \rangle \\ \langle ^1\Sigma_g^+(\delta_g^2) | \hat{\mathcal{H}} | ^1\Sigma_g^+(\sigma_1^2) \rangle & E(^1\Sigma_g^+(\delta_g^2)) & \langle ^1\Sigma_g^+(\delta_g^2) | \hat{\mathcal{H}} | ^1\Sigma_g^+(\pi_g^2) \rangle \\ \langle ^1\Sigma_g^+(\pi_g^2) | \hat{\mathcal{H}} | ^1\Sigma_g^+(\sigma_1^2) \rangle & \langle ^1\Sigma_g^+(\pi_g^2) | \hat{\mathcal{H}} | ^1\Sigma_g^+(\delta_g^2) \rangle & E(^1\Sigma_g^+(\pi_g^2)) \end{pmatrix} \quad (4.3.190)$$

mit:

$$\begin{aligned} E(^1\Sigma_g^+(\pi_g^2)) &= 2\epsilon_\pi + 7B + 4C \\ E(^1\Sigma_g^+(\delta_g^2)) &= 4B + 4C \\ E(^1\Sigma_g^+(\sigma_1^2)) &= 2\epsilon_{\sigma_1} + (\sigma_1\sigma_1 | \sigma_1\sigma_1) = M + \kappa^4(4B + 3C) - 8\kappa^3\sigma h_2 =: S \\ \langle ^1\Sigma_g^+(\pi_g^2) | \hat{\mathcal{H}} | ^1\Sigma_g^+(\sigma_1^2) \rangle &= \langle ^1\Sigma_g^+(\sigma_1^2) | \hat{\mathcal{H}} | ^1\Sigma_g^+(\pi_g^2) \rangle = \\ &\quad \dots = \sqrt{2}(\kappa^2(B + C) - 2\kappa\sigma h_2 + \sigma^2 g_2) \\ \langle ^1\Sigma_g^+(\pi_g^2) | \hat{\mathcal{H}} | ^1\Sigma_g^+(\delta_g^2) \rangle &= \langle ^1\Sigma_g^+(\delta_g^2) | \hat{\mathcal{H}} | ^1\Sigma_g^+(\pi_g^2) \rangle = \\ &\quad \dots = 2(3B + C) \\ \langle ^1\Sigma_g^+(\sigma_1^2) | \hat{\mathcal{H}} | ^1\Sigma_g^+(\delta_g^2) \rangle &= \langle ^1\Sigma_g^+(\delta_g^2) | \hat{\mathcal{H}} | ^1\Sigma_g^+(\sigma_1^2) \rangle = \\ &\quad \dots = \sqrt{2}(\kappa^2(4B + C) + 4\kappa\sigma h_2 + \sigma^2 g_2) \end{aligned} \quad (4.3.191)$$

und:

$$M = 2e_\sigma + 2\kappa^2\sigma^2(f_0 + 2g_2) - (1 - \kappa^4)A + \sigma^4 R_0 . \quad (4.3.192)$$

Hier erkennt man den Nachteil, daß auch bei Bestimmung der Konstanten M die Parameter A , $e_{1\sigma}$, f_0 und R_0 nicht aufgelöst werden können. Diese Tatsache ist unbefriedigend, denn die Energieniveaus enthalten offenbar nicht genügend Informationen, um die Parameter einzeln zu bestimmen, die ja aus der Wellenfunktion folgende, welche mehr Information als die Energien enthalten.

Am Ende der Auswertung der Triplett-Energien von TiF_2 oder TiCl_2 werden folgende Parameter bekannt sein:

$$e_\pi, B, \kappa = \cos(\alpha), K .$$

Die Auswertung der Singletts ohne $^1\Sigma_g^+$ ergibt dann noch:

$$C, \sigma = \sin(\alpha) \cdot h_2, L ,$$

woraus sich:

$$g_2, \sigma = \sin(\alpha) \quad \text{und} \quad h_2$$

bestimmen lassen und damit über κ, σ noch der mögliche Einfluß weiterer Orbitale auf das σ_1 -Orbital, indem die Gleichung:

$$\kappa^2 + \sigma^2 = 1$$

geprüft wird, wobei bei deutlichem < 1 ein gewisser Anteil nicht einbezogen worden wäre (wegen den σ_g^+ -Orbitale von F_2 oder Cl_2), was aber nachweislich nicht aufgetreten ist, da die obige Gleichung immer zu mindestens 95% stimmte.

4.4 Drei Elektronen im Ligandenfeld

Nun sind es bereits drei Elektronen, die sich im System befinden. Der Hamilton-Operator in atomaren Einheiten lautet in diesem Fall:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{3e^-} &= \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 = \sum_{i=1}^3 \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(i) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^3 \hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(i,j) \\ &= \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(1) + \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(2) + \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(3) + \dots \\ &\quad + \hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(1,2) + \hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(1,3) + \hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(2,3)\end{aligned}\tag{4.4.1}$$

mit:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(i) &= \hat{\mathcal{H}}_0(i) + \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + U(r_i) + \hat{\mathcal{H}}_{Lig.}(\vec{r}_i) \\ \hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(i,j) &= \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\end{aligned}\tag{4.4.2}$$

Man hat es mit drei gekoppelten $D_{\infty h}$ -Systemen zu tun, die nach dem selben Muster, wie der Fall zweier Teilchen zusammengekoppelt werden. Die Wellenfunktionen des gekoppelten Systems bilden wieder die Basis für die irreduziblen Darstellungen von $D_{\infty h}$, sind Spin-Eigenfunktionen und antisymmetrisch bezüglich Vertauschung zweier beliebiger Elektronen-Koordinaten und -Spins. Der Hamilton-Operator (4.4.2) enthält wieder Operatoren vom Ein- und Zweiteilchen-Typ und keine Anderen. Also wird es möglich sein alle Energien durch die bereits bestimmten Ein- und Zweiteilchen-Integrale auszudrücken. Zuerst müssen die Drei-Elektronen-Orbitale konstruiert werden, dann müssen die Regeln zur Berechnung von Matrixelementen auf den Fall mehrerer Elektronen verallgemeinert werden, was auf die sogenannten **Slater-Regeln** führt. Zuletzt geht man analog zum Fall zweier Elektronen vor und diagonalisiert die Hamilton-Matrix, falls nötig und möglich, was auf die gesuchten Energien führt. In diesem Fall der Kopplung von drei irreduziblen $D_{\infty h}$ -Darstellungen anstatt nur zwei, steigt der Aufwand bereits spürbar an. Das selbe gilt auch für die numerische Rechnung, die nicht die vereinfachenden Effekte der Symmetrie nutzen kann und somit sogar bei diesem kleinen System schon signifikante Rechenzeiten braucht.

Dieser Fall dreier Elektronen im Ligandenfeld gehört zu den MX_2 -Molekülen mit Vanadium als M-Atom, wie VF_2 und VCl_2 . Es wird sich herausstellen, daß die Vorhersage einiger Terme sehr problematisch ist, was aber ebenso für die Numerik gilt, deren Genauigkeit nicht ausreicht, um diese Zustände voneinander zu trennen, was für Übergangsmetal-Systeme typisch ist.

4.4.1 Drei-Teilchen-Zustände

Nun müssen drei Elektronen gekoppelt werden, die sich in einem Spin-Orbital aus den ersten drei “Molekülschalen”:

$$1\delta_g, \quad 1\pi_g, \quad 1\sigma_g^+$$

befinden. Hier vernachlässige ich das zweite σ_g^+ -Orbital, soweit nichts Gegenteiliges geschrieben wird. Die Einteilchen-Orbitale sind immer noch Eigenfunktionen des Einteilchen-Hamiltonians der Form (4.3.32) mit (4.3.34). Jedoch wird hier eine Konfiguration:

$$(\delta_g \pi_g 1\sigma_g^+)^n \quad \text{mit} \quad n = 3$$

dreier Elektronen in diesen Orbitalen zu Termen:

$${}^{2S+1}\Lambda_\tau$$

gekoppelt. Zu jedem dieser Terme wird eine Wellenfunktion:

$$\begin{aligned} |{}^{2S+1}\Lambda_\tau(\text{Konfig.})\rangle &= \Psi(\tau, \Lambda, S, M_S = S)(\text{Konfig.}) & \text{Dim}(\Lambda) &= 1 \\ |{}^{2S+1}\Lambda_+(\text{Konfig.})\rangle &= \Psi(\tau, \Lambda, \lambda = +; S, M_S = S)(\text{Konfig.}) & \text{Dim}(\Lambda) &= 2 \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

konstruiert und angegeben. Diese Wellenfunktion soll im Falle einer zweidimensionalen Darstellung immer die erste Basisfunktion, also $\gamma = +$ sein. Es gilt soweit alles aus Abschnitt 4.3.2, nur daß die Konstruktion der Zustände diesmal modifiziert werden muß. Man koppelt zunächst die Terme aus Konfigurationen äquivalenter Elektronen zusammen und koppelt diese dann zum endgültigen Term. Zuletzt wird der **Antisymmetrisierer für drei Teilchen** angewandt, um aus Produkten aus einer 2er Slater-Determinante und einer Funktion eine 3er-Determinante zu machen. Diese Methode ist wohl die Einfachste für die symbolische Konstruktion. Es gibt noch weitere Methoden, insbesondere im Fall der Kopplung von $O(3)$ -Atom-Wellenfunktionen, auf die ich hier jedoch nicht eingehen möchte. Die Methode des Antisymmetrisierers kann zum Beispiel in [15] nachgelesen werden. Die drei hier verwendeten Antisymmetrisierer sind:

$$\begin{aligned} \hat{A}_{(1,[2,3])}^3 &:= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\hat{E} - \hat{P}_{(12)} - \hat{P}_{(13)} \right) \hat{A}_{(2,3)}^2 \\ \hat{A}_{((1,2),3)}^3 &:= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\hat{E} - \hat{P}_{(23)} + \hat{P}_{(123)} \right) \hat{A}_{(1,2)}^2 \\ \hat{A}_{(1,2,3)}^3 &:= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\hat{E} - \hat{P}_{(12)} - \hat{P}_{(13)} - \hat{P}_{(23)} + \hat{P}_{(123)} + \hat{P}_{(132)} \right) \end{aligned} \quad (4.4.4)$$

mit:

$$\hat{A}_{(i,j)}^2 := \frac{1}{2} \left(\hat{E} - \hat{P}_{ij} \right), \quad (4.4.5)$$

wobei die Operator-Permutationen \hat{P}_P in **Zyklen-Schreibweise** angegeben worden sind und \hat{E} die Identitäts-Permutation ist, die kein Elektron vertauscht. Die

Zyklen-Schreibweise für Permutationen faßt Symbole zusammen, die durch eine Permutation ineinander über gehen, wie zum Beispiel:

$$(12) := \begin{pmatrix} 123 \\ 213 \end{pmatrix}, \quad (123) := \begin{pmatrix} 123 \\ 231 \end{pmatrix}, \quad (132) := \begin{pmatrix} 123 \\ 312 \end{pmatrix}. \quad (4.4.6)$$

Die Wirkung dieser Operatoren ist folgende:

$$\begin{aligned} \hat{A}_{(1,[2,3])}^3 \alpha(1) |\xi\zeta\rangle(2,3) &= |\alpha\xi\zeta\rangle \\ \hat{A}_{([1,2],3)}^3 |\xi\zeta\rangle(1,2) \alpha(3) &= |\xi\zeta\alpha\rangle, \\ \hat{A}_{(1,2,3)}^3 \alpha(1) \beta(2) \gamma(3) &= |\alpha\beta\gamma\rangle \end{aligned} \quad (4.4.7)$$

wobei die $|\xi\zeta\rangle(i,j)$'s bereits 2er-Slater-Determinanten sind, die durch die Anwendung von $\hat{A}_{(i,j)}^2$ unverändert bleiben. Der 2er-Antisymmetrisierer wurde nur wegen der mathematischen Konsistenz mit eingebaut, hat aber keine Wirkung, wenn der Operator auf Produkte von Einzelfunktionen mit 2er Determinanten angewendet wird. Als Beispiele für die Anwendung dieser Methode will ich jeweils eine Funktion der Terme aus der Konfiguration $\delta_g^2 1\sigma_g^+$ berechnen, welche da sind:

$$\delta_g^2 \sigma_g^+ = ({}^1\Sigma_g^+ \oplus {}^3\Sigma_g^- \oplus {}^1\Gamma_g) \times {}^2\sigma_g^+ = {}^2\Sigma_g^+ \oplus {}^4\Sigma_g^- \oplus {}^2\Sigma_g^- \oplus {}^2\Gamma_g.$$

Die Zwei-Teilchen-Zustände der Konfiguration δ_g^2 waren (4.3.96):

$$\begin{aligned} |{}^1\Sigma_g^+(\delta_g^2)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\bar{\delta}_+\rangle + |\delta_-\bar{\delta}_-\rangle) \\ |{}^3\Sigma_g^-(\delta_g^2)\rangle &= |\delta_+\delta_-\rangle \\ |{}^1\Gamma_+(\delta_g^2)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\bar{\delta}_+\rangle - |\delta_-\bar{\delta}_-\rangle) \end{aligned}.$$

Der Term ${}^2\Sigma_g^+$ aus $\delta_g^2 \sigma_g^+$:

Nun konstruiere ich explizit die Drei-Teilchen-Wellenfunktion $|{}^2\Sigma_g^+(\delta_g^2 \sigma_g^+)\rangle$, indem ich den Term ${}^1\Sigma_g^+$ aus δ_g^2 mit ${}^2\sigma_g^+$ kopple.

$$\begin{aligned} |{}^2\Sigma_g^+(\delta_g^2 \sigma_g^+)\rangle &= \hat{A}_{([1,2],3)}^3 \left(\begin{array}{c|c} \Sigma_g^+ & \sigma_g^+ \\ \Sigma_g^+ & \sigma_g^+ \end{array} \middle| \begin{array}{c} \Sigma_g^+ \\ \Sigma_g^+ \end{array} \right) |{}^1\Sigma_g^+(\delta_g^2)\rangle \chi_{\sigma_g^+}^{1/2} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{A}_{([1,2],3)}^3 |\delta_+\bar{\delta}_+\rangle \sigma_g^+ + \hat{A}_{([1,2],3)}^3 |\delta_-\bar{\delta}_-\rangle \sigma_g^+ \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\bar{\delta}_+ \sigma_g^+\rangle + |\delta_-\bar{\delta}_- \sigma_g^+\rangle) \end{aligned}$$

Dabei waren sowohl die Spin- als auch die Bahnkopplung einfache Multiplikationen.

Der Term ${}^2\Gamma_g$ aus $\delta_g^2\sigma_g^+$:

Nun konstruiere ich explizit die Drei-Teilchen-Wellenfunktion $|{}^2\Gamma_g^+(\delta_g^2\sigma_g^+)\rangle$, indem ich den Term ${}^1\Gamma_g$ aus δ_g^2 mit ${}^2\sigma_g^+$ kopple.

$$\begin{aligned} |{}^2\Gamma_g^+(\delta_g^2\sigma_g^+)\rangle &= \hat{A}_{([1,2],3)}^3 \left(\begin{array}{cc|c} \Gamma_g & \sigma_g^+ & \Gamma_g \\ + & \sigma_g^+ & + \end{array} \right) |{}^1\Gamma_g^+(\delta_g^2)\rangle \chi_{\sigma_g^+}^{1/2} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{A}_{([1,2],3)}^3 |\delta_+\bar{\delta}_+\rangle \sigma_g^+ - \hat{A}_{([1,2],3)}^3 |\delta_-\bar{\delta}_-\rangle \sigma_g^+ \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\bar{\delta}_+\sigma_g^+\rangle - |\delta_-\bar{\delta}_-\sigma_g^+\rangle) \end{aligned}$$

Auch hier waren die Spin- und Bahnkopplung einfache Multiplikationen.

Der Term ${}^4\Sigma_g^-$ aus $\delta_g^2\sigma_g^+$:

Analog zu den obigen Zuständen erhält man auch hier:

$$\begin{aligned} |{}^4\Sigma_g^-(\delta_g^2\sigma_g^+)\rangle &= \hat{A}_{([1,2],3)}^3 \left(\begin{array}{cc|c} \Sigma_g^- & \sigma_g^+ & \Sigma_g^- \\ \Sigma_g^- & \sigma_g^+ & \Sigma_g^- \end{array} \right) |{}^3\Sigma_g^-(\delta_g^2)\rangle \chi_{\sigma_g^+}^{1/2} = \\ &= \hat{A}_{([1,2],3)}^3 |\delta_+\delta_-\rangle \sigma_g^+ = |\delta_+\delta_-\sigma_g^+\rangle . \end{aligned}$$

Der Term ${}^2\Sigma_g^-$ aus $\delta_g^2\sigma_g^+$:

Diese Kopplung eines Triplets mit einem Elektron zum Doublett ist etwas schwieriger, da hier die Spins "wirklich gekoppelt werden müssen". Man erhält:

$$\begin{aligned} |{}^4\Sigma_g^-(\delta_g^2\sigma_g^+)\rangle &= \hat{A}_{([1,2],3)}^3 \left(\begin{array}{cc|c} \Sigma_g^- & \sigma_g^+ & \Sigma_g^- \\ \Sigma_g^- & \sigma_g^+ & \Sigma_g^- \end{array} \right) \times \dots \\ &\left\{ \left(\begin{array}{cc|c} 1 & 1/2 & 1/2 \\ 1 & -1/2 & 1/2 \end{array} \right) |{}^3\Sigma_g^-(\delta_g^2)M_S = 1\rangle \chi_{\sigma_g^+}^{-1/2} \right. \\ &\dots + \left. \left(\begin{array}{cc|c} 1 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{array} \right) |{}^3\Sigma_g^-(\delta_g^2)M_S = 0\rangle \chi_{\sigma_g^+}^{1/2} \right\} = \\ &= \hat{A}_{([1,2],3)}^3 \sqrt{\frac{1}{6}} (2|\delta_+\delta_-\rangle \bar{\sigma}_g^+ - |\delta_+\bar{\delta}_-\rangle \sigma_g^+ - |\bar{\delta}_+\delta_-\rangle \sigma_g^+) \\ &= \sqrt{\frac{1}{6}} (2|\delta_+\delta_-\bar{\sigma}_g^+\rangle - |\delta_+\bar{\delta}_-\sigma_g^+\rangle - |\bar{\delta}_+\delta_-\sigma_g^+\rangle) . \end{aligned}$$

Die Vorgehensweise der Kopplung ist damit soweit klar, bis auf die beiden Konfigurationen δ_g^3 und π_g^3 , die auf eine besondere Art und Weise konstruiert werden müssen. Zur Verdeutlichung der Problematik will ich nur angeben, daß zum Beispiel aus der Konfiguration δ_g^2 , wie bekannt die Terme:

$${}^1\Sigma_g^+ \oplus {}^3\Sigma_g^- \oplus {}^1\Gamma_g$$

resultieren. Koppelt man an δ_g^2 ein drittes δ_g -Elektron, so erhält man die Terme:

$$(^1\Sigma_g^+ \oplus ^3\Sigma_g^- \oplus ^1\Gamma_g) \times ^2\delta_g = ^2\Delta_g \oplus ^4\Delta_g \oplus ^2\Delta_g \oplus ^2\Delta_g \oplus ^2I_g . \quad (4.4.8)$$

Diese Terme würden nur dann auftreten, wenn das Elektron aus einer anderen δ_g -Schale stammen würde. Nun ist es so, daß die Konfiguration δ_g^3 **nur den einen Term** $^2\Delta_g$ enthält! Das kommt daher, daß δ_g^4 eine geschlossene Schale ist und δ_g^3 ein δ_g -Loch im δ_g^4 -"Vakuum" ist! Dementsprechend lauten die drei-Teilchen-Zustände zu δ_g^3 :

$$\begin{aligned} |^2\Delta_+(\delta_g^3)M_S = 1/2\rangle &= |\delta_+\delta_-\bar{\delta}_-\rangle \\ |^2\Delta_-(\delta_g^3)M_S = 1/2\rangle &= |\delta_+\bar{\delta}_+\delta_-\rangle \end{aligned} \quad (4.4.9)$$

und zu π_g^3 :

$$\begin{aligned} |^2\Pi_+(\pi_g^3)M_S = 1/2\rangle &= |\pi_+\pi_-\bar{\pi}_-\rangle \\ |^2\Pi_-(\pi_g^3)M_S = 1/2\rangle &= |\pi_+\bar{\pi}_+\pi_-\rangle \end{aligned} . \quad (4.4.10)$$

Die Konstruktion dieser Wellenfunktionen mit den Antisymmetrisierern wäre auch ohne weiteres möglich, aber nach deren Anwendung müßte neu normiert werden und die Phase wäre unbestimmt. Insofern ist die Teilchen-Loch-Symmetrie eine elegantere Variante. Mit den fehlenden Termen aus δ_g^3 und π_g^3 können nun alle weiteren Zustände problemlos konstruiert werden.

Nun steht man wieder vor der Aufgabe, den Aufwand möglichst gering zu halten und für jeden Term nur eine Funktion anzugeben. Dies gelingt erneut mit den Operatoren \hat{S}_\pm und \hat{L}_z aus den Abschnitten 4.3.5 und 4.3.6, die nun auf höhere Determinanten wirken müssen. Beide Operatoren lassen sich problemlos auf N-Elektronen verallgemeinern. Die Wirkung von \hat{S}_\pm auf eine allgemeine Determinante ist:

$$\hat{S}_\pm |\chi_{n_1\mu_1 m_1}^{ms_1}, \dots, \chi_{n_N\mu_N m_N}^{ms_N}\rangle = \sum_{i=1}^N \delta_{m_i, \mp 1/2} |\dots, \chi_{n_i\mu_i m_i}^{ms_i \pm 1}, \dots\rangle . \quad (4.4.11)$$

Der Operator \hat{L}_z wirkt nach:

$$\hat{L}_z |\chi_{n_1\mu_1 m_1}^{ms_1}, \dots, \chi_{n_N\mu_N m_N}^{ms_N}\rangle = i \cdot \sum_{i=1}^N m_i |\mu_i| \cdot |\dots, \chi_{n_i\mu_i - m_i}^{ms_i}, \dots\rangle , \quad (4.4.12)$$

wobei hier $m \in \{+, -\}$ der Basisfunktionsindex für die Darstellung $D^{(\mu)}$ ist. Ein Zustand ist eine Linearkombination aus Determinanten der Orbital-Menge α :

$$|^{2S+1}_\tau \Lambda \lambda M_S\rangle = \sum_{\alpha} b_{\alpha} |\alpha\rangle$$

und damit folgen alle weiteren Zustände aus dem ersten, durch Anwendung von:

$$\begin{aligned} |^{2S+1}_\tau \Lambda \lambda M_S \pm 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{(S \mp M_S)(S \pm M_S + 1)}} \sum_{\alpha} b_{\alpha} \hat{S}_{\pm} |\alpha\rangle \\ |^{2S+1}_\tau \Lambda (-\lambda) M_S\rangle &= \frac{1}{i\lambda|\Lambda|} \sum_{\alpha} b_{\alpha} \hat{L}_z |\alpha\rangle \end{aligned} . \quad (4.4.13)$$

4.4.2 Zusammenfassung der drei-Teilchen-Zustände

Im letzten Abschnitt wurden die Methoden gezeigt, mit denen die drei-Elektronen-Orbitale konstruiert werden. Es wird zu jedem Term nur eine Wellenfunktion, und zwar entsprechend (4.4.3) angegeben. Alle weiteren folgen durch Anwendung der Operatoren \hat{S}_\pm und \hat{L}_z nach (4.4.13). Verteilt man drei Elektronen auf die Schalen δ_g , π_g und $\sigma_g^+ := 1\sigma_g^+$, so folgen daraus die Konfigurationen:

$$\delta_g^3, \delta_g^2\pi_g, \delta_g^2\sigma_g^+, \delta_g\pi_g^2, \delta_g\pi_g\sigma_g^+, \delta_g(\sigma_g^+)^2, \pi_g^3, \pi_g^2\sigma_g^+, \pi_g(\sigma_g^+)^2. \quad (4.4.14)$$

$$\delta_g^3 = {}^2\Delta_g : \quad |{}^2\Delta_+(\delta_g^3)\rangle = |\delta_+\delta_-\bar{\delta}_-\rangle \quad (4.4.15)$$

$$\begin{aligned} \delta_g^2\pi_g &= {}^2\Pi_g \oplus {}^4\Pi_g \oplus {}^2\Pi_g \oplus {}^2H_g \oplus {}^2\Phi_g : \\ |{}^2\Pi_+(\delta_g^2\pi_g)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\bar{\delta}_+\pi_+\rangle + |\delta_-\bar{\delta}_-\pi_+\rangle) \\ |{}^4\Pi_+(\delta_g^2\pi_g)\rangle &= |\delta_+\delta_-\pi_-\rangle \\ |{}^2\Pi_+(\delta_g^2\pi_g)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2|\delta_+\delta_-\bar{\pi}_-\rangle - |\delta_+\bar{\delta}_-\pi_-\rangle - |\bar{\delta}_+\delta_-\pi_-\rangle) \\ |{}^2H_+(\delta_g^2\pi_g)\rangle &= \frac{1}{2} (|\delta_+\bar{\delta}_+\pi_+\rangle - |\delta_-\bar{\delta}_-\pi_+\rangle - |\delta_+\bar{\delta}_-\pi_-\rangle + |\bar{\delta}_+\delta_-\pi_-\rangle) \\ |{}^2\Phi_+(\delta_g^2\pi_g)\rangle &= \frac{1}{2} (|\delta_+\bar{\delta}_+\pi_+\rangle - |\delta_-\bar{\delta}_-\pi_+\rangle + |\delta_+\bar{\delta}_-\pi_-\rangle - |\bar{\delta}_+\delta_-\pi_-\rangle) \end{aligned} \quad (4.4.16)$$

$$\begin{aligned} \delta_g^2\sigma_g^+ &= {}^2\Sigma_g^+ \oplus {}^4\Sigma_g^- \oplus {}^2\Sigma_g^- \oplus {}^2\Gamma_g : \\ |{}^2\Sigma_g^+(\delta_g^2 1\sigma_g^+)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\bar{\delta}_+\sigma_1\rangle + |\delta_-\bar{\delta}_-\sigma_1\rangle) \\ |{}^4\Sigma_g^-(\delta_g^2 1\sigma_g^+)\rangle &= |\delta_+\delta_-\sigma_1\rangle \\ |{}^2\Sigma_g^-(\delta_g^2 1\sigma_g^+)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2|\delta_+\delta_-\bar{\sigma}_1\rangle - |\delta_+\bar{\delta}_-\sigma_1\rangle - |\bar{\delta}_+\delta_-\sigma_1\rangle) \\ |{}^2\Gamma_+(\delta_g^2 1\sigma_g^+)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\bar{\delta}_+\sigma_1\rangle - |\delta_-\bar{\delta}_-\sigma_1\rangle) \end{aligned} \quad (4.4.17)$$

$$\begin{aligned} \delta_g\pi_g^2 &= {}^2\Delta_g \oplus {}^4\Delta_g \oplus {}^2\Delta_g \oplus {}^2\Gamma_g \oplus {}^2\Sigma_g^- \oplus {}^2\Sigma_g^+ : \\ |{}^2\Delta_+(\delta_g\pi_g^2)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+\pi_+\bar{\pi}_+\rangle + |\delta_+\pi_-\bar{\pi}_-\rangle) \\ |{}^4\Delta_+(\delta_g\pi_g^2)\rangle &= |\delta_-\pi_+\pi_-\rangle \\ |{}^2\Delta_+(\delta_g\pi_g^2)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2|\bar{\delta}_-\pi_+\pi_-\rangle - |\delta_-\pi_+\bar{\pi}_-\rangle - |\delta_-\bar{\pi}_+\pi_-\rangle) \\ |{}^2\Gamma_+(\delta_g\pi_g^2)\rangle &= \frac{1}{2} (|\delta_+\pi_+\bar{\pi}_+\rangle - |\delta_+\pi_-\bar{\pi}_-\rangle - |\delta_-\pi_+\bar{\pi}_-\rangle + |\delta_-\bar{\pi}_+\pi_-\rangle) \\ |{}^2\Sigma_g^-(\delta_g\pi_g^2)\rangle &= \frac{1}{2} (|\delta_+\pi_+\bar{\pi}_-\rangle - |\delta_+\bar{\pi}_+\pi_-\rangle - |\delta_-\pi_+\bar{\pi}_+\rangle + |\delta_-\pi_-\bar{\pi}_-\rangle) \\ |{}^2\Sigma_g^+(\delta_g\pi_g^2)\rangle &= \frac{1}{2} (|\delta_+\pi_+\bar{\pi}_+\rangle - |\delta_+\pi_-\bar{\pi}_-\rangle + |\delta_-\pi_+\bar{\pi}_-\rangle - |\delta_-\bar{\pi}_+\pi_-\rangle) \end{aligned} \quad (4.4.18)$$

$$\delta_g \pi_g \sigma_g^+ = {}^4\Phi_g \oplus {}^2_1\Phi_g \oplus {}^2_2\Phi_g \oplus {}^4\Pi_g \oplus {}^2_1\Pi_g \oplus {}^2_2\Pi_g :$$

$$\begin{aligned} |{}^4\Phi_+(\delta_g \pi_g 1\sigma_g^+)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+ \pi_+ \sigma_1\rangle - |\delta_- \pi_- \sigma_1\rangle) \\ |{}^2_1\Phi_+(\delta_g \pi_g 1\sigma_g^+)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} (2|\delta_+ \pi_+ \bar{\sigma}_1\rangle - |\delta_+ \bar{\pi}_+ \sigma_1\rangle - |\bar{\delta}_+ \pi_+ \sigma_1\rangle - \dots \\ &\quad \dots - 2|\delta_- \pi_- \bar{\sigma}_1\rangle + |\delta_- \bar{\pi}_- \sigma_1\rangle + |\bar{\delta}_- \pi_- \sigma_1\rangle) \\ |{}^2_2\Phi_+(\delta_g \pi_g 1\sigma_g^+)\rangle &= \frac{1}{2} (|\delta_+ \bar{\pi}_+ \sigma_1\rangle - |\bar{\delta}_+ \pi_+ \sigma_1\rangle - |\delta_- \bar{\pi}_- \sigma_1\rangle + |\bar{\delta}_- \pi_- \sigma_1\rangle) \\ |{}^4\Pi_+(\delta_g \pi_g 1\sigma_g^+)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\delta_+ \pi_+ \sigma_1\rangle + |\delta_- \pi_- \sigma_1\rangle) \\ |{}^2_1\Pi_+(\delta_g \pi_g 1\sigma_g^+)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} (2|\delta_+ \pi_+ \bar{\sigma}_1\rangle - |\delta_+ \bar{\pi}_+ \sigma_1\rangle - |\bar{\delta}_+ \pi_+ \sigma_1\rangle + \dots \\ &\quad \dots + 2|\delta_- \pi_- \bar{\sigma}_1\rangle - |\delta_- \bar{\pi}_- \sigma_1\rangle - |\bar{\delta}_- \pi_- \sigma_1\rangle) \\ |{}^2_2\Pi_+(\delta_g \pi_g 1\sigma_g^+)\rangle &= \frac{1}{2} (|\delta_+ \bar{\pi}_+ \sigma_1\rangle - |\bar{\delta}_+ \pi_+ \sigma_1\rangle + |\delta_- \bar{\pi}_- \sigma_1\rangle - |\bar{\delta}_- \pi_- \sigma_1\rangle) \end{aligned} \quad (4.4.19)$$

$$\delta_g (\sigma_g^+)^2 = {}^2\Delta_g :$$

$$|{}^2\Delta_+(\delta_g (1\sigma_g^+)^2)\rangle = |\delta_+ \sigma_1 \bar{\sigma}_1\rangle \quad (4.4.20)$$

$$\pi_g^3 = {}^2\Pi_g :$$

$$|{}^2\Pi_+(\pi_g^3)\rangle = |\pi_+ \pi_- \bar{\pi}_-\rangle \quad (4.4.21)$$

$$\pi_g^2 \sigma_g^+ = {}^2\Sigma_g^+ \oplus {}^4\Sigma_g^- \oplus {}^2\Sigma_g^- \oplus {}^2\Delta_g :$$

$$\begin{aligned} |{}^2\Sigma_g^+(\pi_g^2 1\sigma_g^+)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi_+ \bar{\pi}_+ \sigma_1\rangle + |\pi_- \bar{\pi}_- \sigma_1\rangle) \\ |{}^4\Sigma_g^-(\pi_g^2 1\sigma_g^+)\rangle &= |\pi_+ \pi_- \sigma_1\rangle \\ |{}^2\Sigma_g^-(\pi_g^2 1\sigma_g^+)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2|\pi_+ \pi_- \bar{\sigma}_1\rangle - |\pi_+ \bar{\pi}_- \sigma_1\rangle - |\bar{\pi}_+ \pi_- \sigma_1\rangle) \\ |{}^2\Delta_+(\pi_g^2 1\sigma_g^+)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi_+ \bar{\pi}_+ \sigma_1\rangle - |\pi_- \bar{\pi}_- \sigma_1\rangle) \end{aligned} \quad (4.4.22)$$

$$\pi_g (\sigma_g^+)^2 = {}^2\Pi_g :$$

$$|{}^2\Pi_+(\pi_g (\sigma_g^+)^2)\rangle = |\pi_+ \sigma_1 \bar{\sigma}_1\rangle \quad (4.4.23)$$

Die fehlenden Zustände können mit den Operatoren \hat{S}_\pm und \hat{L}_z bestimmt werden (siehe 4.4.1), und die selben Funktionen erhält man auch für das zweite σ -Orbital, nur daß man dann σ_1 durch σ_2 ersetzen muß. Nachdem nun die Zustände bekannt sind, kann mit der Berechnung von Matrixelementen begonnen werden.

4.4.3 Die Matrixelemente, Slater-Regeln

In diesem Abschnitt soll die Berechnung von Matrixelementen, insbesondere die des Hamilton-Operators, auf größere Determinanten verallgemeinert werden. Der Fall der 2er-Determinanten wurde bereits in Abschnitt 4.3.8 besprochen. Ich definiere hier die Slater-Determinante der Dimension $N \times N$ als:

$$|ab \cdots z\rangle = |\chi_a \chi_b \cdots \chi_z\rangle := \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_a(1) & \chi_b(1) & \cdots & \chi_z(1) \\ \chi_a(2) & \chi_b(2) & \cdots & \chi_z(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_a(N) & \chi_b(N) & \cdots & \chi_z(N) \end{vmatrix}, \quad (4.4.24)$$

wobei die Spin-Orbitale $\chi_m(i)$ von den Spin- und Orts-Koordinaten $(i) := (\vec{r}_i, \sigma_i)$ des i -ten Elektrons abhängen und jeweils orthogonal und normiert sind:

$$\langle m|n\rangle = \int d\tau_i \chi_m^*(i) \chi_n(i) := \sum_{\sigma_i} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \chi_m^*(\vec{r}_i, \sigma_i) \chi_n(\vec{r}_i, \sigma_i) = \delta_{mn}. \quad (4.4.25)$$

Nun betrachtet man ein Matrixelement zwischen zwei solcher Determinanten. Als erstes kann man zeigen, daß im Falle eines **Operators \hat{F}** , der **symmetrisch bezüglich Vertauschung der Elektronen-Koordinaten** ist, alle Produkte der ersten Determinante den selben Ausdruck liefern. Es gilt also:

$$\begin{aligned} \langle ab \cdots z | \hat{F} | a'b' \cdots z' \rangle &:= \frac{1}{N!} \int d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \times \\ &\cdots \times \begin{vmatrix} \chi_a^*(1) & \chi_b^*(1) & \cdots & \chi_z^*(1) \\ \chi_a^*(2) & \chi_b^*(2) & \cdots & \chi_z^*(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_a^*(N) & \chi_b^*(N) & \cdots & \chi_z^*(N) \end{vmatrix} \hat{F} \begin{vmatrix} \chi_{a'}(1) & \chi_{b'}(1) & \cdots & \chi_{z'}(1) \\ \chi_{a'}(2) & \chi_{b'}(2) & \cdots & \chi_{z'}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_{a'}(N) & \chi_{b'}(N) & \cdots & \chi_{z'}(N) \end{vmatrix} \\ &\cdots = \int d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \cdots \chi_z^*(N) \hat{F} \begin{vmatrix} \chi_{a'}(1) & \chi_{b'}(1) & \cdots & \chi_{z'}(1) \\ \chi_{a'}(2) & \chi_{b'}(2) & \cdots & \chi_{z'}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_{a'}(N) & \chi_{b'}(N) & \cdots & \chi_{z'}(N) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (4.4.26)$$

Im nächsten Schritt muß man Operatoren bestimmter Form annehmen, um weiterzukommen. Bevor auf diese Weise fortgefahren wird, wird noch eine Konvention festgelegt, die die Berechnung der Determinanten sehr erleichtert, da keine zusätzlichen Vorzeichen auftreten. Die rechte Determinante soll soweit wie möglich der linken Determinante ähneln und alle gemeinsamen Orbitale müssen in der selben Reihenfolge auftauchen. Bevor ein Matrixelement berechnet wird, bringt man zuerst beide Determinanten in diese Form der **maximalen Übereinstimmung** oder **maximum coincidence** und wendet dann die folgenden Regeln an.

Normierungsintegral $\hat{F} = \hat{1}$:

Beim Normierungsintegral müssen beide Determinanten die selben Orbitale enthalten, sonst enthält jeder Summand der Determinante in (4.4.26) einen Faktor Null, der alles verschwinden läßt.

$$\begin{array}{c}
 \hline
 \hat{F} = \hat{1} \\
 \hline
 \text{Fall 1: } |K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle \\
 \langle K|\hat{1}|K\rangle = 1 \\
 \\
 \text{Fall 2: } |K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle \\
 |L\rangle = |\cdots pn \cdots\rangle \\
 \langle K|\hat{1}|L\rangle = 0 \\
 \hline
 \end{array}
 \tag{4.4.27}$$

Einteilchen-Operator $\hat{F} = \hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i)$:

Im Falle des Einteilchen-Operators kann jeder Summand des Operators höchstens ein Orbital der Determinante so verändern, daß es nicht mehr orthogonal zu seinem Partner im Integral ist. Unterscheiden sich beide Determinanten um zwei oder mehr Orbitale, so wirkt in jedem Fall die Orthogonalität und das Matrixelement wird immer Null.

$$\begin{array}{c}
 \hline
 \hat{F} = \sum_i^N \hat{f}(i) \\
 \hline
 \text{Fall 1: } |K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle \\
 \langle K|\hat{O}_1|K\rangle = \sum_m^N (m|f|m) \\
 \\
 \text{Fall 2: } |K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle \\
 |L\rangle = |\cdots pn \cdots\rangle \\
 \langle K|\hat{O}_1|L\rangle = (m|f|p) \\
 \\
 \text{Fall 3: } |K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle \\
 |L\rangle = |\cdots pq \cdots\rangle \\
 \langle K|\hat{O}_1|L\rangle = 0 \\
 \hline
 \end{array}
 \tag{4.4.28}$$

Die Größen $\langle m|f|n\rangle$ sind die aus (4.3.124) bekannten **Einteilchen-Integrale**:

$$(k|f|l) := \int d\tau (\chi_k)^* \hat{f} \chi_l. \quad (4.4.29)$$

Im Falle des Einteilchen-Anteils des Hamilton-Operators:

$$\hat{\mathcal{H}}_1 := \sum_i \hat{\mathcal{H}}_{1e^-}(i) = \sum_i \hat{h}(i)$$

sind die Einteilchen-Integrale gegeben als:

$$(k|\hat{h}|l) = (\chi_{n_k \mu_k i_k}^{m_k} | \hat{h} | \chi_{n_l \mu_l i_l}^{m_l}) = \delta_{m_k, m_l} \delta_{n_k, n_l} \delta_{\mu_k, \mu_l} \delta_{i_k, i_l} \epsilon_{n_k \mu_k} \quad (4.4.30)$$

mit den Einteilchen-Energien ϵ_δ , ϵ_π , $\epsilon_{1\sigma}$ und $\epsilon_{2\sigma}$ aus (4.3.34) oder (4.2.97) mit Details.

Zweiteilchen-Operator $\hat{F} = \hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}(i, j)$:

Im Falle des Zweiteilchen-Operators kann jeder Summand des Operators höchstens zwei Orbitale der Determinante so verändern, daß sie nicht mehr orthogonal zu ihren Partnern im Integral sind.

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}(i, j)$$

Fall 1: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$

$$\langle K | \hat{O}_2 | K \rangle = \sum_{m=1}^N \sum_{n>m}^N ((mn|g|mn) - (mn|g|nm))$$

Fall 2: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$

$|L\rangle = |\cdots pn \cdots\rangle$

$$\langle K | \hat{O}_2 | L \rangle = \sum_{m=1}^N ((mn|g|pn) - (mn|g|np))$$

Fall 3: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$

$|L\rangle = |\cdots pq \cdots\rangle$

$$\langle K | \hat{O}_2 | L \rangle = ((mn|g|pq) - (mn|g|qp))$$

Fall 4: $|K\rangle = |\cdots mno \cdots\rangle$

$|L\rangle = |\cdots pqr \cdots\rangle$

$$\langle K | \hat{O}_2 | L \rangle = 0$$

(4.4.31)

Unterscheiden sich beide Determinanten um mehr als zwei Orbitale, so wirkt wieder die Orthogonalität und das Matrixelement wird immer Null. Die Summation der Orbitale unter der Bedingung $n > m$ soll hier die Summation über alle verschiedenen Paare symbolisieren.

Ist \hat{O}_2 der Elektron-Elektron-Term des Hamiltonians:

$$\hat{O}_2 = \hat{\mathcal{H}}_2 = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \hat{\mathcal{H}}_{e^-e^-}(i,j) = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (4.4.32)$$

so hat man es mit den **Zweiteilchen-Integralen** in **Physiker-Notation** zu tun:

$$(ab|cd) := (ab|\frac{1}{r_{12}}|cd) = \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(1) \chi_d(2). \quad (4.4.33)$$

Zur Vereinfachung der obigen Regeln wird in diesem Fall oft:

$$(ab||cd) := (ab|cd) - (ab|dc) \quad (4.4.34)$$

definiert. Die Berechnung der Zweiteilchen-Integrale erfolgt nach Abspaltung des Spin-Anteils:

$$(ab|cd) = \delta_{m_a, m_c} \delta_{m_b, m_d} (n_a \mu_a i_a; n_b \mu_b i_b | n_c \mu_c i_c; n_d \mu_d i_d) \quad (4.4.35)$$

durch Anwendung der Symmetrien (4.3.145) und Analyse nach Abschnitt 4.3.9. Zuletzt werden die elementaren Integrale nach der Tabelle (4.3.174) durch Parameter ausgedrückt.

Zuletzt will ich noch ein Beispiel für die Anwendung der obigen Regeln geben und werte ein Diagonal-element des Hamilton-Operators $\hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2$ aus:

$$\begin{aligned} \langle \delta_+ \sigma_1 \bar{\sigma}_1 | \hat{\mathcal{H}} | \delta_+ \sigma_1 \bar{\sigma}_1 \rangle &= \langle \delta_+ \sigma_1 \bar{\sigma}_1 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \delta_+ \sigma_1 \bar{\sigma}_1 \rangle + \langle \delta_+ \sigma_1 \bar{\sigma}_1 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \delta_+ \sigma_1 \bar{\sigma}_1 \rangle = \\ &= (\delta_+ | \hat{h} | \delta_+) + (\sigma_1 | \hat{h} | \sigma_1) + (\bar{\sigma}_1 | \hat{h} | \bar{\sigma}_1) + \dots \\ &\quad + (\delta_+ \sigma_1 | | \delta_+ \sigma_1) + (\delta_+ \bar{\sigma}_1 | | \delta_+ \bar{\sigma}_1) + (\sigma_1 \bar{\sigma}_1 | | \sigma_1 \bar{\sigma}_1) = \\ &= \epsilon_\delta + 2\epsilon_{1\sigma} + (\delta_+ \sigma_1 | \delta_+ \sigma_1) - (\delta_+ \sigma_1 | \sigma_1 \delta_+) + \dots \\ &\quad \dots + (\delta_+ \sigma_1 | \delta_+ \sigma_1) - 0 + (\sigma_1 \sigma_1 | \sigma_1 \sigma_1) - 0 = \dots \\ &= \epsilon_\delta + 2\epsilon_{1\sigma} + 2(\delta_+ \sigma_1 | \delta_+ \sigma_1) - (\delta_+ \delta_+ | \sigma_1 \sigma_1) + (\sigma_1 \sigma_1 | \sigma_1 \sigma_1) \end{aligned}$$

4.4.4 Die Theorie für VX_2

Nun sind alle Voraussetzungen zur Berechnung der Matrixelemente erfüllt. Der Fall dreier Elektronen im Ligandenfeld gehört zu den betrachteten Molekülen VF_2 und VCl_2 . Im folgenden werden Matrixelemente angegeben, aus denen die Energien entweder sofort oder nach Lösung eines Eigenwertproblems folgen. Auch hier wurden nur Konfigurationen der ersten drei "Molekülschalen":

$$(1)\delta_g, \quad (1)\pi_g, \quad 1\sigma_g^+$$

einbezogen. Im Gegensatz zur TiX_2 -Theorie werde ich hier die Energien in der Reihenfolge der Dimensionen der zugehörigen Eigenwert-Probleme angeben. Zuerst Terme, die nur einmal vorkommen, dann Terme, die zweimal vorkommen und so weiter. Mit jeder Erhöhung der Dimension der zugehörigen Hamilton-Matrix steigt natürlich auch die Komplexität der Ausdrücke für die Energien. Ich werde hier nicht alle Energie-Niveaus angeben, da die Numerik auch nicht mehr höhere Terme liefern konnte und eine Auswertung der Parameter aus diesen Niveaus somit nicht möglich ist. Umgekehrt ist es bei bekannten Parametern der Ligandenfeldtheorie natürlich möglich, alle diese Terme numerisch zu berechnen. Von allen folgenden Diagonalelementen ist die konstante Verschiebung:

$$3A + 3\epsilon_\delta$$

abgezogen worden, was der selben Vorgehensweise, wie im TiX_2 -Fall (siehe 4.3.11) entspricht. Nach Abzug definiert man:

$$e_\pi := \epsilon_\pi - \epsilon_\delta, \quad e_{1\sigma} := \epsilon_{1\sigma} - \epsilon_\delta.$$

Die von der Theorie gelieferten Energien sind bis auf eine konstante Verschiebung definiert, weshalb zunächst nur Differenzen zwischen den Energien mit vorhandenen Daten verglichen werden können.

Einzelne Terme

Zuerst zu den Termen, die einzeln vorkommen. Diese sind:

$$\begin{aligned} 1E(^4\Phi_g(\delta_g\pi_g1\sigma_g^+)) &= K + e_\pi - 8B \\ 1E(^4\Delta_g(\delta_g\pi_g^2)) &= 2e_\pi - 15B \\ 1E(^2H_g(\delta_g^2\pi_g)) &= e_\pi - 6B + 3C \end{aligned} \quad (4.4.36)$$

mit:

$$K := e_{1\sigma} - 2A(1 - \kappa^2) + 2\sigma^2(f_0 - g_2) - 7\kappa^2B.$$

Zweifache Terme

Nun zu Termen, die zweimal vorkommen und die die Eigenwerte einer 2×2 -Hamilton-Matrix sind.

$$\begin{aligned}
 1/2E(^4\Pi_g) &= \frac{1}{2} \left(K + 2e_\pi - 8B \mp \sqrt{(K + 4B)^2 + 216\kappa^2 B^2} \right) \\
 1/2E(^4\Sigma_g^-) &= \frac{1}{2} \left(2K + 2e_\pi - B \mp \sqrt{(2e_\pi + 18\kappa^2 B - 9B)^2 + 144B^2} \right) \\
 1/2E(^2\Gamma_g) &= \frac{1}{2} \left(K + 2e_\pi + 5(C - B) + \kappa^2(C - 5B) + \sigma^2 g_2 + 4\kappa\sigma h_2 \mp \dots \right. \\
 &\quad \left. \mp \sqrt{(2e_\pi - K - 13B + C - \kappa^2(C - 5B) - \sigma^2 g_2 - 4\kappa\sigma h_2)^2 + 24(\sigma h_2 - \kappa B)^2} \right)
 \end{aligned}
 \tag{4.4.37}$$

Höhere Terme

Zu den Termen, die mehr als zweimal vorkommen, gebe ich keine Lösungen an, denn es müßten die analytischen Ausdrücke von Eigenwerten zu 3×3 -Matrizen angegeben werden. Sind die Parameter der LFT gegeben, dann können alle Niveaus aus ihnen berechnet werden, indem die Eigenwerte numerisch aus den nun mit Zahlen bestückten Matrizen bestimmt werden. Ich habe mich deshalb dazu entschlossen, gesuchte Parameter zu drei- oder mehrdimensionalen Hamilton-Matrizen durch Vergleich der numerischen Ergebnisse mit bekannten numerischen Energien zu bestimmen. Wie dies geschieht wird in den Abschnitten über die Ligandenfeldtheorie zu den einzelnen Molekülen gezeigt. Von den Termen dieses Typs fehlte in den numerischen Ergebnissen immer mindestens einer, so daß sie für die Bestimmung der Ligandenfeldparameter aus gegebenen Energieniveaus sowieso nur schlecht geeignet sind.

Die analytische Form der jeweiligen Hamilton-Matrizen soll nicht angegeben werden, sondern nur ihre Dimension und die Herkunft der Einträge:

Term-Typ	Abstammung	Anzahl
$^2\Phi_g$	$\delta_g^2 \pi_g, 2 \times \delta_g \pi_g \sigma_g^+$	3
$^2\Sigma_g^-$	$\delta_g^2 \sigma_g^+, \delta_g \pi_g^2, \pi_g^2 \sigma_g^+$	3
$^2\Sigma_g^+$	$\delta_g^2 \sigma_g^+, \delta_g \pi_g^2, \pi_g^2 \sigma_g^+$	3
$^2\Delta_g$	$\delta_g^3, 2 \times \delta_g \pi_g^2, \delta_g (\sigma_g^+)^2, \pi_g^2 \sigma_g^+$	5
$^2\Pi_g$	$2 \times \delta_g^2 \pi_g, 2 \times \delta_g \pi_g \sigma_g^+, \pi_g^3, \pi_g (\sigma_g^+)^2$	6

(4.4.38)

Kapitel 5

Einige Überlegungen zu MX_2 -Molekülen

Dieses Kapitel enthält einige theoretische Betrachtungen zu MX_2 -Molekülen, die bei der Erstellung und Auswertung der numerischen Energien wichtig sind. Es wird erklärt, welche atomaren Orbitale miteinander zu Molekülorbitalen linear-kombiniert werden und zu welcher Symmetrie sie gehören. Weiterhin gebe ich eine kurze Einführung in die Theorie der kleinen Schwingungen eines linearen MX_2 -Moleküls an.

5.1 Die MX_2 -Molekülorbitale

Bei der folgenden numerischen Berechnung der Energien dieser Moleküle ist es wichtig zu wissen, aus welchen atomaren Orbitalen der einzelnen Atome die Molekül-Orbitale (**MO's**) aufgebaut werden. Diese Betrachtung ermöglicht die korrekte Wahl des Orbitalraumes für die spätere Numerik und macht erneut plausibel, warum das 4s-Orbital mit dem 3d σ -Orbital gemischt werden muß.

Ein lineares MX_2 -Molekül kann bei dieser Betrachtung als gekoppeltes System der beiden Halogen-Atome X_2 mit dem Übergangsmetal-Atom M angesehen werden. Man kann diese beiden Teile zunächst getrennt betrachten und dann zusammenfügen. Dabei werden für das Zentralatom und das X_2 -Molekül die bekannten

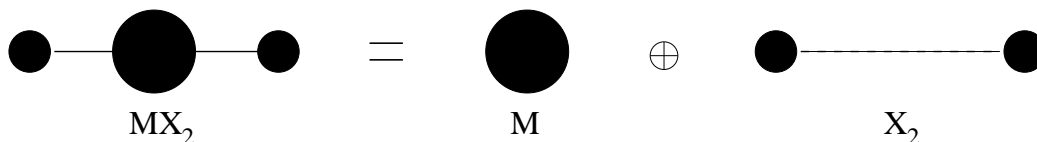


Abbildung 5.1: Aufteilung der MO-Betrachtung

symmetrie-adaptierten Linearkombinationen (SALC's) aus den atomaren Orbitalen gebildet und später die passenden SALC's zu MO's linearkombiniert.

5.1.1 Das zentrale M-Atom

Zuerst wird das Übergangs-Metall-Atom M im Schwerpunkt des Moleküls betrachtet. Dazu muß nur die Aufteilung der atomaren $O(3)$ -Orbitale des Atoms in irreduzible $D_{\infty h}$ -Darstellungen durchgeführt werden. Man ordnet also die reellen atomaren Orbitale, welche sowohl Basisfunktionen der $O(3)$ - als auch der $D_{\infty h}$ -Darstellungen sind, den irreduziblen $D_{\infty h}$ -Darstellungen zu. Das entspricht einer Reduktion der Symmetrie von $O(3)$ nach $D_{\infty h}$, welche in Abschnitt 3.5.1 besprochen wurde und in (3.5.12) anschaulich zusammengefasst ist. Die atomaren Einteilchen-Orbitale ordnen sich folgendermaßen auf die irred. Darstellungen von $D_{\infty h}$:

Schale	enthaltene Darst. von $D_{\infty h}$
s	$\sigma_g^+(s)$
p	$\pi_u(p_x, p_y) \oplus \sigma_u^+(p_z)$
d	$\delta_g(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) \oplus \pi_g(d_{xz}, d_{yz}) \oplus \sigma_g^+(d_{z^2})$
f	$\phi_u(f_{x(x^2-3y^2)}, f_{y(3x^2-y^2)}) \oplus \delta_u(f_{z(x^2-y^2)}, f_{xyz}) \oplus \pi_u(f_{xz^2}, f_{yz^2}) \oplus \sigma_u^+(f_{z^3})$
\vdots	\vdots

(5.1.1)

ein, wobei die Parität $(-1)^l$ der Einteilchen-Orbitale beachtet werden muß. In der obigen Tabelle wurden dabei anstelle der Indizes vom Typ $\sqrt{L_z^2} \pm$ die reellen sphärischen Tensoren benutzt, was der Namensgebung der reellen Kugelkoordinaten (siehe 3.3.39) entspricht.

Nun werden hier nur Übergangsmetalle aus der ersten Reihe betrachtet, deren Grundzustands-Elektronen-Konfiguration vom Typ:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 (3d4s)^{n+2} =: [Ar](3d4s)^{n+2} \quad (5.1.2)$$

ist. Die Klammer, die die beiden Schalen 3d und 4s einschließt, soll andeuten, daß sich $n + 2$ Elektronen auf diese beiden Schalen verteilen. Dabei ist $n = 1$ für Scandium, $n = 2$ für Titan, $n = 3$ für Vanadium, $n = 4$ für Chrom und so weiter. Nach der üblichen chemischen Anschauung gehören die ersten Schalen, die die Argon-Konfiguration bilden, zum **geschlossenen (Elektronen-) Kern** des Atoms, dessen Anregungen energetisch relativ hoch sind. Diese Orbitale tragen kaum zu den chemischen Bindungen bei und werden hier als geschlossene Schalen angenommen. Die 9 Orbitale des geschlossenen Argon-Kerns verteilen sich laut (5.1.1) in die Menge:

$$[Ar] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = 3 \times s \oplus 2 \times p \rightarrow 3 \times \sigma_g^+ \oplus 2 \times \sigma_u^+ \oplus 2 \times \pi_u \quad (5.1.3)$$

von $D_{\infty h}$ -Orbitalen linearer Symmetrie, wobei zu beachten ist, daß π -Orbitale zweifach entartet sind und 2 Orbitale enthalten. Die 3d- und auch die 4s-Schale sind die beiden obersten Schalen, die sogenannten **Valenzschalen**, welche für die chemische Bindung verantwortlich sind. Die beiden Valenzschalen 3d und 4s kommen keineswegs immer geschlossen vor, sondern in verschiedenen Konfigurationen. Ihre Orbitale verteilen sich nach:

$$3d4s = s \oplus d \rightarrow 2 \times \sigma_g^+ \oplus \pi_g \oplus \delta_g \quad , \quad (5.1.4)$$

wobei δ - und π -Orbitale zweifach entartet sind. Insgesamt teilen sich die besetzten Orbitale der Übergangsmetalle der ersten Reihe folgendermaßen in $D_{\infty h}$ -Orbitale auf:

$$[Ar]3d4s \rightarrow 5 \times \sigma_g^+ \oplus 2 \times \sigma_u^+ \oplus 2 \times \pi_u \oplus \pi_g \oplus \delta_g \quad . \quad (5.1.5)$$

Die Übersichts-Skizze dieser Aufspaltung ist in den noch folgenden Molekül-Orbital-Diagrammen enthalten.

5.1.2 Die zwei Halogene F_2 und Cl_2

Nun geht es um die Aufteilung der atomaren Einteilchen-Orbitale beider Halogen-Atome. Diese Betrachtung entspricht der für ein Molekül vom Typ X_2 . Man teilt sich üblicherweise die Arbeit für verschiedene Schalen auf und betrachtet nicht alle Schalen der Atome auf einmal. Die Elektronen-Konfigurationen der hier verwendeten Halogene Fluor und Chlor lauten:

$$\begin{aligned} \text{Fluor: } & 1s^2 2s^2 2p^5 \\ \text{Chlor: } & 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \quad . \end{aligned} \quad (5.1.6)$$

Da auch später keine höheren Schalen mit einbezogen werden sollen, reicht es, nur s- und p-Schalen zu betrachten. Nun will man aus den atomaren Einteilchen-Orbitalen neue Molekülorbitale konstruieren, die die geforderte $D_{\infty h}$ -Symmetrie erfüllen. Dazu findet man heraus, welche reduziblen Darstellungen die Gruppen von Orbitalen bilden und zerlegt diese in ihre irreduziblen Bestandteile. Das Resultat sind sogenannte Symmetrie adaptierte Linear-Kombinationen oder einfach **SALC's**. Diese Linearkombinationen sollen hier kurz anschaulich hergeleitet werden und nicht mit den mächtigeren, aber sehr abstrakten Projektions-Operatoren (2.3.45) aus Abschnitt 2.3.2.

Bevor man die SALC's konstruiert, muß man wissen, welche irreduziblen Darstellungen von den Ausgangs-Orbitalen gebildet werden. Dazu bestimmt man die Charaktere ihrer Darstellung. Im Falle der Gruppe $D_{\infty h}$ müssen nicht alle Charaktere bestimmt werden, sondern nur die von $C_{\infty v}$ und der von \hat{I} , da $D_{\infty h}$ ja das direkte Produkt aus $C_{\infty v}$ und C_i ist. Da konjugierte Operationen den selben Charakter haben, reichen die Charaktere von \hat{E} , $\hat{C}_z(\phi)$ und $\hat{\sigma}_{xz}$ aus, um die $C_{\infty v}$ -Darstellung zu bestimmen. Zuletzt bestimmt man den Charakter von \hat{I} , was zur

vollständigen Klassifizierung ausreicht. Zuerst soll die Darstellung zweier beliebiger s-Orbitale gleicher Hauptquantenzahl analysiert werden, die in Abbildung 5.2 abgebildet sind. Die beiden Orbitale seien durch $s(1/2)$ symbolisiert, wobei $s(1)$ zum ersten und $s(2)$ zum zweiten Halogen gehört, was aber beliebig, wenn konsistent, gewählt werden kann. Die beiden Basisfunktionen verhalten sich unter

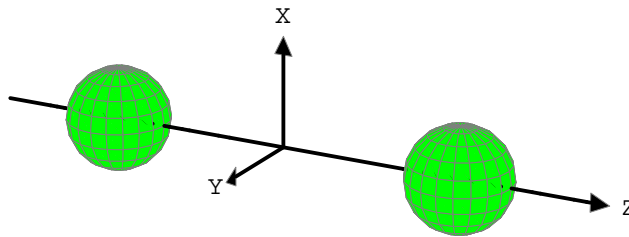


Abbildung 5.2: Zwei gleiche s-Orbitale der X_2 -Atome

den wichtigsten Operationen, wie folgt:

Symmetrie-Operation	Charakter	
$\hat{E} \begin{pmatrix} s(1) & s(2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s(1) & s(2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\chi^s(E) = 2$	
$\hat{C}_z(\phi) \begin{pmatrix} s(1) & s(2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s(1) & s(2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\chi^s(C_z(\phi)) = 2$	(5.1.7)
$\hat{\sigma}_{xz} \begin{pmatrix} s(1) & s(2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s(2) & s(1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\chi^s(\sigma_{xz}) = 0$	
$\hat{I} \begin{pmatrix} s(1) & s(2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s(2) & s(1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\chi^s(I) = 0$	

und daraus folgen die Charaktere der Darstellung zweier äquivalenter s-Orbitale zu:

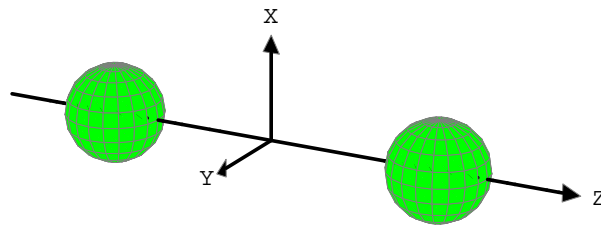
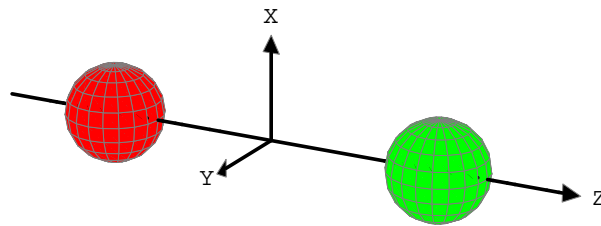
$$\chi^s(E) = \chi^s(C_z(\phi)) = 2, \quad \chi^s(\sigma_{xz}) = \chi^s(I) = 0 \quad , \quad (5.1.8)$$

was der direkten Summe:

$$D^{(s)} = \sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+ \quad (5.1.9)$$

entspricht. Aus den beiden s-Orbitalen werden zwei neue, die nun eine klare Symmetrie besitzen. Durch “hinsehen” findet man die richtigen SALC’s aus Abbildung 5.3 und 5.4. In chemischer Notation ist das σ_g^+ -Orbital bindend und σ_u^+ die antibindende Kombination, die wegen ihrer Knotenfläche höher in der Energie liegt. Dies ist auch soweit richtig, aber hier kommen später noch die Orbitale des M-Atoms hinzu, ohne die eine solche Einteilung keinen Sinn macht. Die mathematische Form dieser SALC’s lautet:

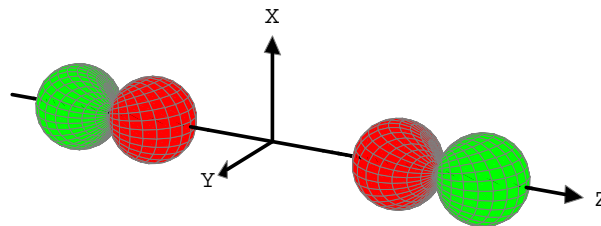
$$\begin{aligned} \psi^{(\sigma_g^+)}(s) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s(1) + s(2)) \\ \psi^{(\sigma_u^+)}(s) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s(1) - s(2)) \end{aligned} \quad . \quad (5.1.10)$$


 Abbildung 5.3: Die σ_g^+ -SALC der s-Orbitale der X_2 -Atome

 Abbildung 5.4: Die σ_u^+ -SALC der s-Orbitale der X_2 -Atome

Die folgenden SALC's der p-Orbitale konstruiert man analog, wobei die Prozedur in [23] nachgelesen werden kann. Die p_z -Orbitale zeigen die selben Charaktere wie die s-Orbitale und enthalten:

$$D^{(p_z)} = \sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+ \quad . \quad (5.1.11)$$

Die SALC's aus den p_z 's sind in den Abbildungen 5.5 und 5.6 skizziert. Die p_x -


 Abbildung 5.5: Die σ_g^+ -SALC der p_z -Orbitale der X_2 -Atome

und p_y -Orbitale müssen gemeinsam betrachtet werden, denn sie werden durch die Drehungen der Gruppe miteinander gemischt und bilden zwei zweidimensionale Darstellungen. Die Charaktere der Darstellung aus allen p_x - und p_y -Orbitalen lauten:

$$\chi^{p_x, p_y}(E) = 4, \quad \chi^{p_x, p_y}(C_z(\phi)) = 4 \cos(\phi), \quad \chi^{p_x, p_y}(\sigma_{xz}) = \chi^{p_x, p_y}(I) = 0, \quad (5.1.12)$$

was auch in [23] nachgelesen werden kann. Die Wirkung der Drehung auf diese Orbitale ähnelt der auf die Koordinaten x und y. Die Darstellung aus den vier

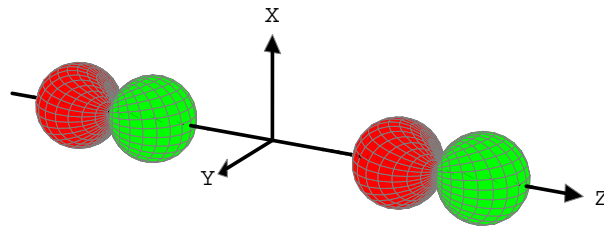


Abbildung 5.6: Die σ_u^+ -SALC der p_z -Orbitale der X_2 -Atome

p_x - und p_y -Orbitalen zerfällt in die beiden zweidimensionalen Darstellungen π_u und π_g :

$$D^{(p_x, p_y)} = \pi_u \oplus \pi_g \quad . \quad (5.1.13)$$

In den beiden Abbildungen 5.7 und 5.8 sind jeweils **beide Komponenten der Darstellung gleichzeitig** skizziert, um Platz zu sparen. Insgesamt bilden die

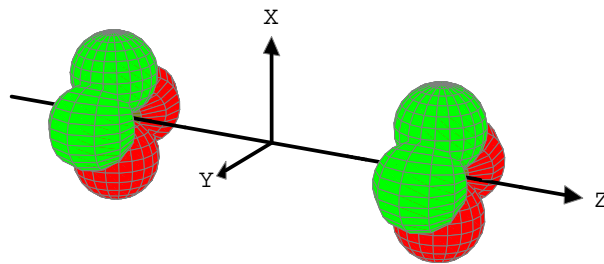


Abbildung 5.7: Die π_u -SALC's der p_x - und p_y -Orbitale der X_2 -Atome

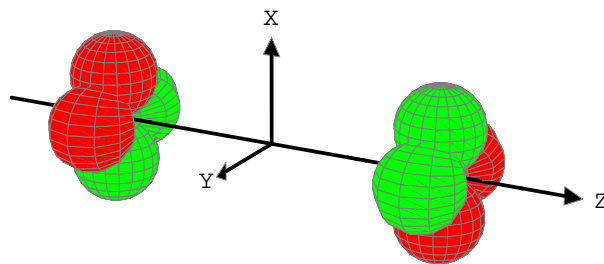


Abbildung 5.8: Die π_g -SALC's der p_x - und p_y -Orbitale der X_2 -Atome

Orbitale der ersten beiden Schalen der beiden Halogen-Atome folgende Darstellungen:

Schale	enthaltene irred. Darst. von $D_{\infty h}$,	(5.1.14)
s	$\sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+$		
p	$\sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+ \oplus \pi_u \oplus \pi_g$		

wobei ein „*“ die antibindende Darstellung kennzeichnet. Die explizite Form dieser SALC's lautet einfach:

Typ	Form	Bemerkung	
σ_g^+	$\frac{1}{\sqrt{2}}(s(1) + s(2))$	bindende s-Kombination	
σ_u^+	$\frac{1}{\sqrt{2}}(s(1) - s(2))$	antibindende s-Kombination	
σ_g^+	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_z(1) + p_z(2))$	bindende p_z -Kombination	
σ_u^+	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_z(1) - p_z(2))$	antibindende p_z -Kombination	(5.1.15)
$(\pi_u)_x$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x(1) + p_x(2))$	bindende $p_{(x,y)}$ -Kombination	
$(\pi_u)_y$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_y(1) + p_y(2))$	bindende $p_{(x,y)}$ -Kombination	
$(\pi_g)_x$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x(1) - p_x(2))$	antibindende $p_{(x,y)}$ -Kombination	
$(\pi_g)_y$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_y(1) - p_y(2))$	antibindende $p_{(x,y)}$ -Kombination	

5.1.3 Das Molekül MX_2

Der letzte Schritt bei der Analyse der MO's besteht in der Überlagerung der SALC's gleicher Symmetrie zu den Molekül-Orbitalen. Die energetische Reihenfolge wird in der Chemie anhand des Knotensatzes abgeschätzt, was aber nur eine grobe Richtlinie ist, insbesondere wenn es um die Reihenfolge von Orbitalen verschiedener Symmetrie geht. Hier wurden die Energien aus den MCSCF-Rechnungen als Kriterium für die Reihenfolge angenommen.

Das folgende Molekül-Orbital-Diagramm für die Energien gibt die energetische Reihenfolge der MO's eines „typischen“ MF_2 -Moleküls und ihre Abstammung an. Das bedeutet, daß die Reihenfolge streng gesehen **nur qualitativ** gilt, aber sie ist, bis auf wenige Vertauschungen fast entarteter MO's, immer die selbe, was übrigens auch für fast alle weiteren MX_2 -Moleküle mit M aus Cr-Zn gilt. Die Abbildung 5.9 zeigt die ersten MO's eines MF_2 -Moleküls, wie TiF_2 oder VF_2 , wobei energetisch fast entartete MO's als Kästen ohne Zwischenraum gezeichnet sind. Bei der Bildung der Orbitale werden für die Fluor-Atome nur die besetzten Schalen 1s-2p einbezogen und für das Übergangs-Metall-Atom die Schalen 1s-4p. In diesem Diagramm symbolisieren Linien die Abstammung des jeweiligen Molekül-Orbitals von einer SALC der beiden Teile M oder X_2 des Moleküls. Dabei entspricht eine durchgezogene Linie einem großen Anteil ($> 25\%$) an dem jeweiligen MO und eine gestrichelte Linie einem kleinen Anteil ($< 25\%$). Im Falle eines unwesentlichen Beitrags wurde keine Verbindungslinie eingezeichnet. Ich will nochmals betonen, daß es sich hier nur um eine **qualitative Skizze** handelt! Die Abbildung 5.10 zeigt die ersten MO's eines MCl_2 -Moleküls, wie TiCl_2 oder VCl_2 und benutzt die gleiche Notation wie im MF_2 -Fall.

Man könnte hier schon qualitative Skizzen der MO's angeben, indem man Linearkombinationen der SALC's des Atoms M mit den X_2 -SALC's bildet und diese zeichnet. Solche Bilder wichtiger MO's werden erst später im Rahmen der numerischen Ergebnisse zu den jeweiligen Molekülen angegeben.

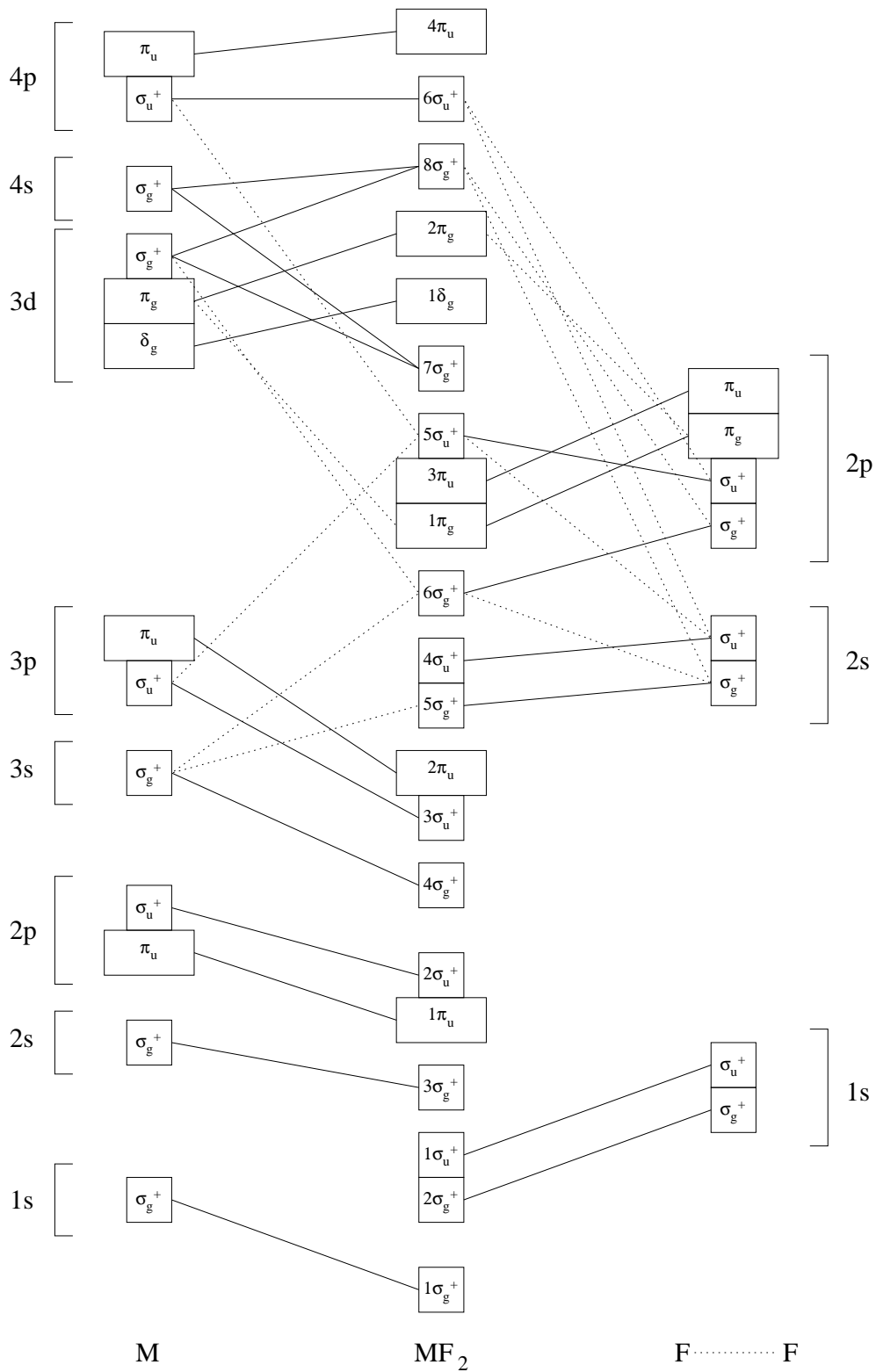


Abbildung 5.9: MF_2 -Molekül-Orbital-Diagramm

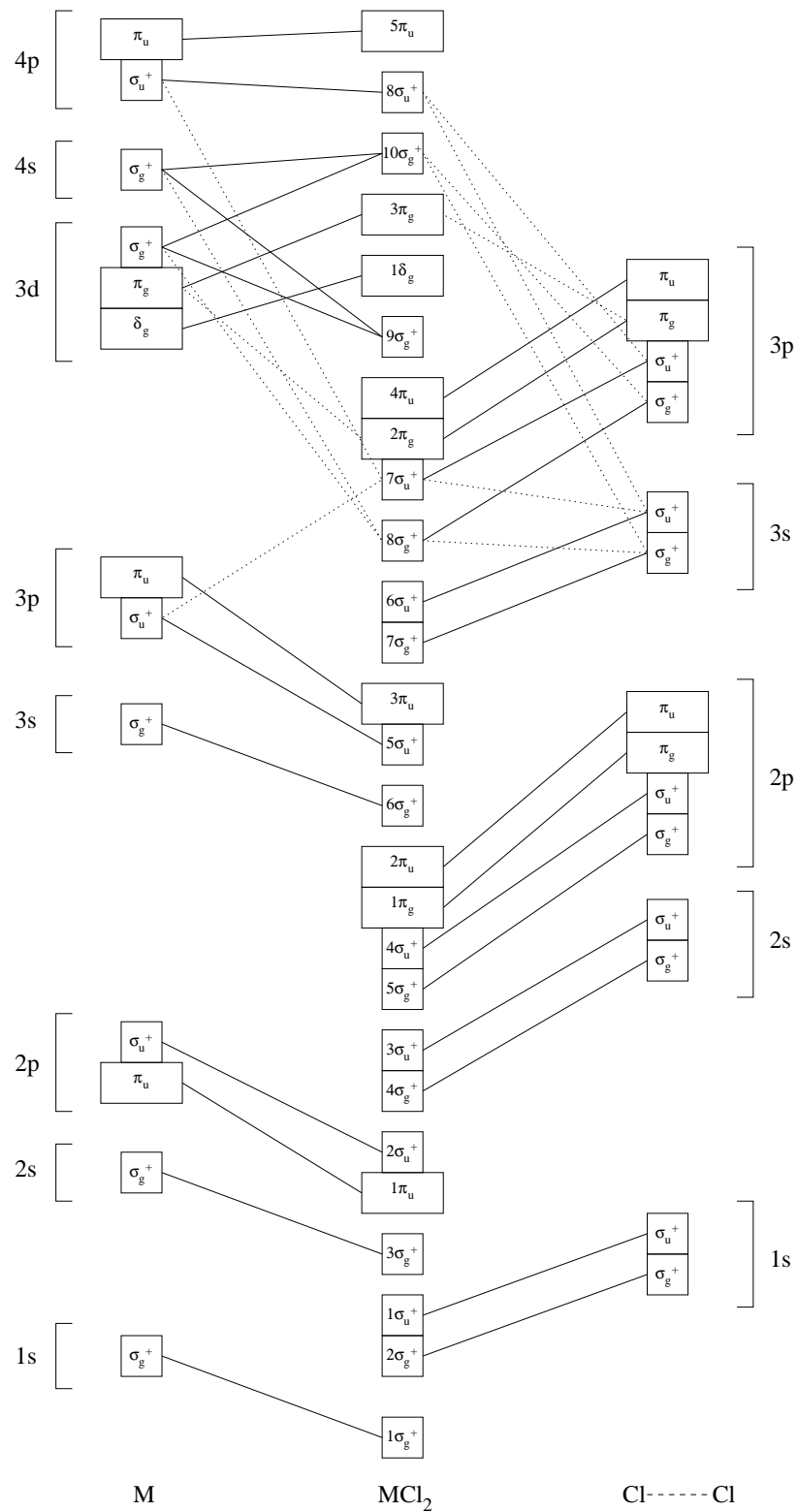


Abbildung 5.10: MCl_2 -Molekül-Orbital-Diagramm

5.2 Kleine elastische Schwingungen

Hier sollen einige wichtige Fakten zur Schwingung der linearen MX_2 -Moleküle aus ihrer Gleichgewichtssymmetrie zusammengefasst und plausibel gemacht werden. Dabei wird hier keine strenge Ableitung dieses Themas gemacht, da diese leicht in der Literatur zu finden ist (siehe z.B. [24], [25], [26], [23], ...), sondern eine anschauliche Herleitung auf der Basis der Quantenmechanik. In der Literatur basieren die meisten Betrachtungen auf der Newton'schen Mechanik.

Ein zweiatomiges Molekül besitzt nur einen Schwingungsfreiheitsgrad, nämlich die Schwingung der beiden Atome gegeneinander. Die Zahl der Freiheitsgrade eines solchen Systems ist 6, denn jedes der beiden Atome hat 3 Freiheitsgrade. Nun enthalten die 6 Freiheitsgrade die Translations-Bewegung des gesamten Moleküls - die Schwerpunktsbewegung. Es bleiben somit immer noch 3 Freiheitsgrade übrig, nämlich zwei Rotationsbewegungen um den Schwerpunkt und die Schwingungsbewegung bei der der Schwerpunkt unverändert bleiben muß, da diese Bewegung schon „absepariert“ wurde. Dazu ist noch zu sagen, daß die Rotation des linearen Moleküls um seine Molekülachse nicht als Bewegung angesehen wird, da hier die Atome als punktförmig angenommen wurden. In der Realität gibt es solche Rotationen um die Kernverbindungsline, aber der überaus kleine Wert des Trägheitsmomentes Θ führt auf enorm hohe Anregungsenergien dieses starren Rotators, dessen Energien die Form:

$$\varepsilon_J = \frac{\hbar^2}{2\Theta} J(J+1) \quad \text{mit} \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (5.2.1)$$

haben.

Ein lineares dreiatomiges Molekül besitzt 9 Freiheitsgrade von denen wieder 3 zur Translation und nur 2 zur Rotation gehören. Somit bleiben 4 Freiheitsgrade für Vibrationen übrig. Wäre das Molekül gewinkelt, wie Wasser, so gäbe es nur 3 Schwingungen. Nun läßt sich aber jede Schwingung des linearen MX_2 -Moleküls als eine Linearkombination dieser 4 fundamentalen Schwingungstypen darstellen. Diese fundamentalen Schwingungstypen nennt man die **Normalschwingungen** oder **Normalmoden** des Moleküls. Zu jeder dieser Schwingungen gehört eine allgemeine Koordinate, die durch die Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators beschrieben wird. Diese allgemeinen Koordinaten nennt man **Normalkoordinaten**. Diese Normalkoordinaten bestehen aus den Verschiebungen der Atome aus ihrer Gleichgewichts-Position. Da man es hier mit kleinen Schwingungen zu tun hat, die aus der Gleichgewichtssymmetrie des Moleküls heraus geschehen, überträgt sich die Symmetrie der Anordnung der Gleichgewichtslagen, also des Moleküls, auf die Normalkoordinaten. Die Normalkoordinaten können somit anhand der irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Moleküls klassifiziert werden. Dadurch kann man das Bewegungsschema der Normalmoden explizit angeben.

Zur Symmetrie-Analyse der Auslenkungen des Systems, schreibt man diese

in einen Vektor der Länge 9 und wendet die Symmetrie-Operationen auf sie an. Dannach bildet man die Spuren der Matrizen und erhält so die Charaktere der reduziblen Darstellung, die die Gesamtheit der Auslenkungen bilden. Nach der Zerlegung dieser reduziblen Darstellung in ihre irreduziblen Bestandteile zieht man die 3 Translationen und 2 Rotationen von der direkten Summe ab und erhält so die irreduziblen Darstellungen, die von den Normalschwingungen gebildet werden. Kennt man die Symmetrie der Schwingungen, so fällt es deutlich leichter eine Schrödinger-Gleichung dieser Schwingungen aufzustellen mit deren Hilfe man die Frequenzen aus der Potentialfläche für die Normalkoordinate der Schwingung bestimmen kann. Die 9 Auslenkungen für ein lineares MX_2 -Molekül sind in Abbildung 5.11 skizziert. Die reduzible Darstellung, die von diesen 9 Aus-

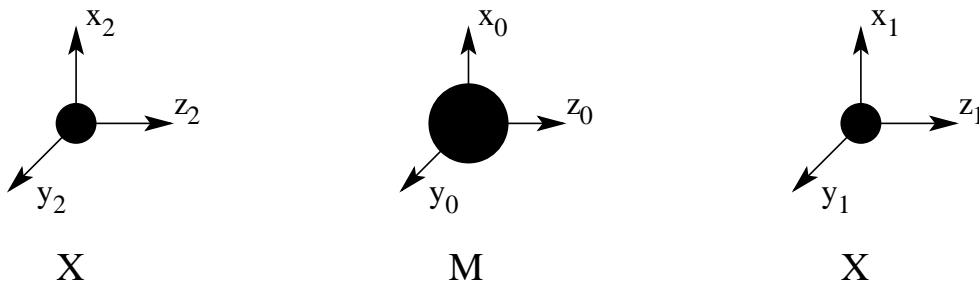


Abbildung 5.11: Die 9 Auslenkungen eines linearen MX_2 -Moleküls

lenkungsvektoren gebildet wird, besitzt folgende Charaktere:

$$D^{(\text{Ausl.})} \left| \begin{array}{cccccc} E & 2C_\infty(\phi) & \cdots & \infty\sigma_v & I & 2S_\infty(\phi) & \cdots & \infty C'_2 \\ \hline 9 & 3 + 6 \cos \phi & & 3 & -3 & -1 + 2 \cos \phi & & -3 \end{array} \right| \quad (5.2.2)$$

die man mit dem Wissen der Gruppentheorie herleiten oder in [23] am Beispiel von CO_2 nachlesen kann. Diese reduzible Darstellung kann man folgendermaßen zerlegen:

$$D^{(\text{Ausl.})} = \sigma_g^+ \oplus 2\sigma_u^+ \oplus 2\pi_u \oplus \pi_g. \quad (5.2.3)$$

Nun müssen die Translationen und Rotationen identifiziert werden. Die Translationen sind immer die Darstellungen der Translations-Generatoren x, y, z einer Gruppe, welche hier mit Blick auf die Charaktertabelle von $D_{\infty h}$ (3.4.75) als:

$$D^{(\text{Transl.})} = D(z) \oplus D(x, y) = \sigma_u^+ \oplus \pi_u \quad (5.2.4)$$

angegeben werden können. Die Darstellungen der Rotationen, die hier nur um die x - und y -Achse stattfinden können, entsprechen den Generatoren R_x und R_y der Drehungen, die in jeder guten Charaktertabelle (siehe (3.4.75)) verzeichnet sind und:

$$D^{(\text{Rot.})} = D(R_x, R_y) = \pi_g \quad (5.2.5)$$

lauten. Die Rotationen um die x - und y -Achse sind physikalisch äquivalent und bilden somit die beiden Komponenten der zweidimensionalen Darstellung π_g . Nun

wird die Darstellung der Translationen (5.2.4) und die Darstellung der Rotationen (5.2.5) von der Darstellung aller Auslenkungen (5.2.3) abgezogen, was auf die Darstellung der reinen Schwingungen des MX_2 -Moleküls führt:

$$D^{(\text{Vib.})} = D^{(\text{Ausl.})} - D^{(\text{Transl.})} - D^{(\text{Rot.})} = \sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+ \oplus \pi_u. \quad (5.2.6)$$

Damit sind die 4 Normalmoden gefunden. Bei jeder Schwingung muß immer beachtet werden, daß die Schwingung ohne Rotation oder Bewegung des Molekülschwerpunktes abläuft. Es gibt eine symmetrische Schwingungsmode, die sich unter den Symmetrie-Transformationen wie σ_g^+ verhält. Diese **symmetrische** Dehnungsschwingung ist in Abbildung 5.12 skizziert. Bei der symmetri-

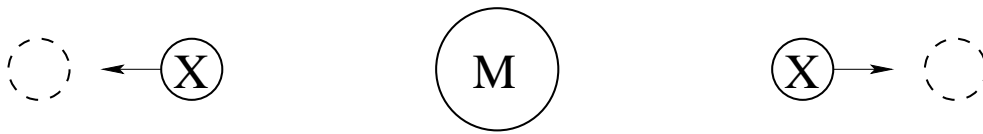


Abbildung 5.12: Die symmetrische Normalmode eines linearen MX_2 -Moleküls

schen Schwingung werden nur die beiden X-Atome entgegengesetzt ausgelenkt. Die Normalmode der Symmetrie σ_u^+ nennt man auch antisymmetrische Schwingung, Kompressionsschwingung oder Stauch-Schwingung. Ihr Bewegungsablauf bei Auslenkung ist in Abbildung 5.13 skizziert, wobei die Auslenkung des Systems in die entgegengesetzte Richtung zu identischen Energien führt. Die letzte



Abbildung 5.13: Die anti-symmetrische Normalmode des Moleküls

Schwingung besitzt zwei äquivalente Komponenten. Es ist eine Biegeschwingung, die in der xz - und yz -Ebene ablaufen kann, aber eben auch in jeder gedrehten Ebene. Diese beiden äquivalenten Schwingungen sind nochmal in Abbildung 5.14 skizziert. Solche Biegeschwingungen besitzen typischerweise relativ kleine Frequenzen.

Nun sind die 4 Normalmoden bekannt und sie können im Detail betrachtet werden. Dazu werden im folgenden zwei Hamilton-Operatoren, die das System mit den entsprechenden Freiheitsgraden enthalten, analysiert. In diesen Hamilton-Operatoren identifiziert man dann die Teile, die die Schwingungen beschreiben, indem man die richtigen Koordinaten verwendet. Diese Koordinaten sind natürlich die Normalkoordinaten des Systems. Eine solche Betrachtung ist notwendig, um aus den Potentialkurven die Frequenzen des Moleküls zu bestimmen.

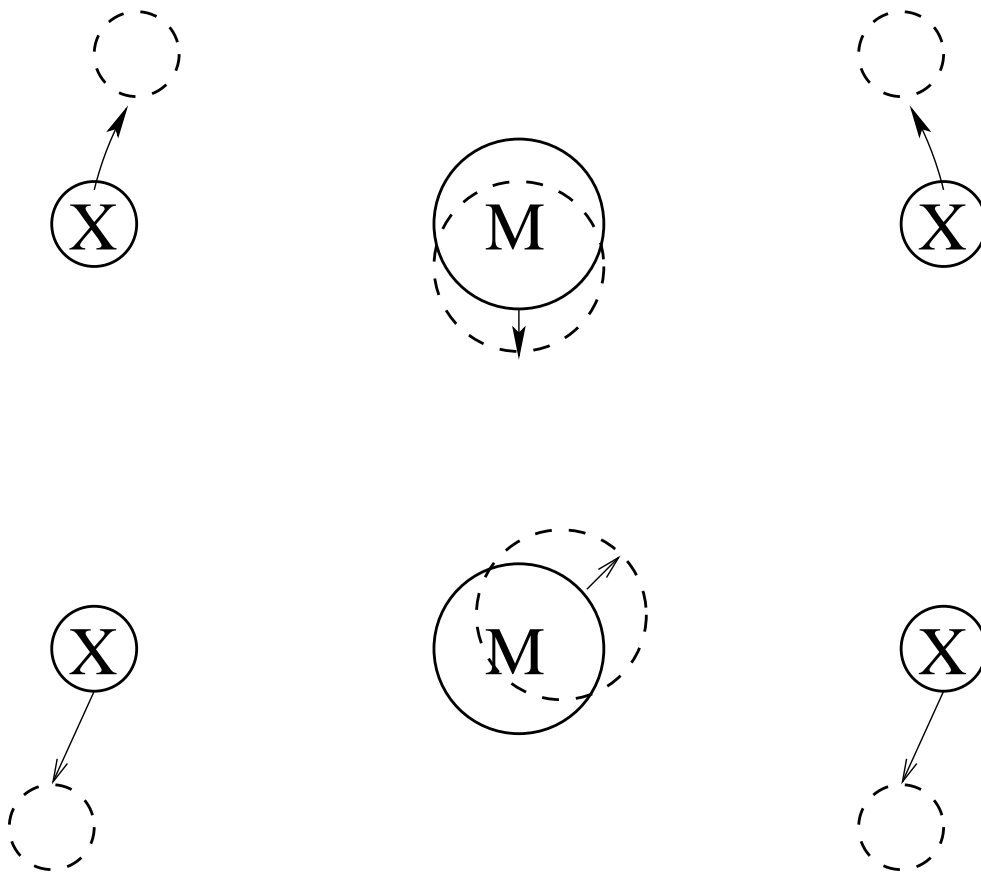


Abbildung 5.14: Die beiden Biegeschwingungen des Moleküls

5.2.1 Die longitudinalen Schwingungen

Zur Bestimmung der Normalkoordinaten und reduzierten Massen der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungen wird allein der longitudinale Anteil des Systems betrachtet. Das betrachtete System ist nocheinmal in Skizze 5.15 aufgezeichnet. Die eingezeichneten Federn stellen dabei die potentielle Energie

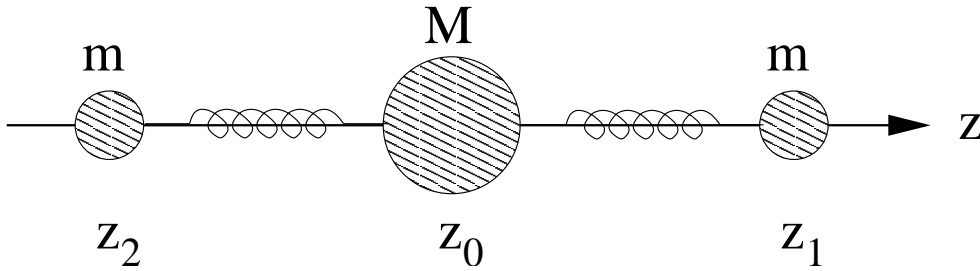


Abbildung 5.15: Das longitudinale System

des Systems dar. Der Hamiltonian dieses Systems lautet:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial z_0^2} - \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} - \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} + \frac{u}{2} (z_1 - z_0 - R)^2 + \frac{u}{2} (z_0 - z_2 - R)^2, \quad (5.2.7)$$

wobei R der Gleichgewichtsabstand des Übergangsmetall-Atoms M von einem der Halogen-Atome ist. Die Größe u ist die zweite Ableitung der potentiellen Energie $U(\vec{R}_1 - \vec{R}_0, \vec{R}_0 - \vec{R}_2)$ bezüglich $z_1 - z_0$ oder $z_0 - z_2$ im Gleichgewichtsabstand R , wobei die beiden Ableitungen wegen der Symmetrie des Moleküls in der Gleichgewichtssymmetrie äquivalent sind:

$$u := \left. \frac{\partial^2 U}{\partial (z_1 - z_0)^2} \right|_{\text{Glg.}} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial (z_0 - z_2)^2} \right|_{\text{Glg.}}. \quad (5.2.8)$$

Die beiden Potentialterme stammen aus der Entwicklung der potentiellen Energie um die Gleichgewichtsgeometrie.

Der erste Schritt liegt in der Verwendung folgender Schwerpunkts- und Relativkoordinaten:

$$\begin{aligned} z_{MM} &:= \frac{1}{M_g} (M z_0 + m z_1 + m z_2) \\ \zeta_1 &:= z_1 - z_0 - R \\ \zeta_2 &:= z_0 - z_2 - R, \end{aligned} \quad (5.2.9)$$

wobei hier die **Gesamtmasse** $M_g := M + 2m$ verwendet wurde. In diesen Koordinaten lautet der Hamiltonian:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2M_g} \frac{\partial^2}{\partial z_{MM}^2} - \frac{M+m}{2mM} \frac{\partial^2}{\partial \zeta_1^2} - \frac{M+m}{2mM} \frac{\partial^2}{\partial \zeta_2^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial \zeta_1 \zeta_2} + \frac{u}{2} (\zeta_1^2 + \zeta_2^2) \quad (5.2.10)$$

und somit ist die Schwerpunktsbewegung absepariert. Bevor dieser Hamiltonian eine Summe aus der kinetischen Energie des Schwerpunktes und zweier harmonischer Oszillatoren ist, muß der gemischte Term eliminiert werden. Dazu werden die beiden Koordinaten $\zeta_{1,2}$ folgendermaßen gemischt:

$$\begin{aligned} q_s &:= \zeta_1 + \zeta_2 \\ q_a &:= \zeta_1 - \zeta_2 . \end{aligned} \quad (5.2.11)$$

Dies führt auf die gesuchte Form des Hamilton-Operators:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2M_g} \frac{\partial^2}{\partial z_{MM}^2} - \frac{1}{2\mu_s} \frac{\partial^2}{\partial \zeta_1^2} - \frac{1}{2\mu_a} \frac{\partial^2}{\partial \zeta_2^2} + \frac{u'}{2} q_s^2 + \frac{u'}{2} q_a^2 , \quad (5.2.12)$$

wobei folgende Massen definiert wurden:

$$\begin{aligned} M_g &:= M + 2m \\ \mu_s &:= \frac{m}{2} \\ \mu_a &:= \frac{M \frac{m}{2}}{M_g} . \end{aligned} \quad (5.2.13)$$

Die zweite Ableitung der potentiellen Energie nach den neuen Koordinaten im Gleichgewicht ist einfach:

$$u' = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial q_s^2} \right|_{\text{Glg.}} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial q_a^2} \right|_{\text{Glg.}} = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial (z_1 - z_0)^2} \right|_R = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial (z_0 - z_2)^2} \right|_R = \frac{u}{2} . \quad (5.2.14)$$

Die Koordinaten (5.2.11) sind also die Normalkoordinaten und lauten:

$$\begin{aligned} q_s &:= \zeta_1 + \zeta_2 = z_1 - z_2 - 2R \\ q_a &:= \zeta_1 - \zeta_2 = z_1 + z_2 - 2z_0 . \end{aligned} \quad (5.2.15)$$

Die reduzierte Masse der symmetrischen Schwingung μ_s entspricht der des zweiatomigen Moleküls X_2 ohne Übergangsmetall-Atom. Die reduzierte Masse der antisymmetrischen Schwingung entspricht der eines Systems aus dem M-Atom und dem Molekül X_2 mit seiner reduzierten Masse $m/2$. Die Schwingungsfrequenzen dieser Normalmoden bezeichnet man als ν_s und ν_a , wobei sie durch Vergleich mit dem quantenmechanischen harmonischen Oszillator zu:

$$\nu_{s/a} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{u'}{\mu_{s/a}}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{u}{2\mu_{s/a}}} \quad (5.2.16)$$

folgen.

5.2.2 Die Biege-Schwingung

Zuletzt muß noch die Biege-Schwingung betrachtet werden, die zwei äquivalente Komponente enthält. Eine Komponente der Schwingung verläuft in der xz - und die andere in der yz -Ebene. In welcher Ebene die beiden Schwingungen verlaufen ist beliebig - die beiden entarteten Frequenzen bleiben immer gleich. Zur Betrachtung eines Hamilton-Operators unter dem Aspekt der Biege-Schwingung reicht es aus eine der beiden Schwingungen zu betrachten.

Bei der Biege-Schwingung verändert sich nur der Bindungswinkel θ des MX_2 -Moleküls und nicht die Bindungslänge, die für beide Halogen-Atome als Gleichgewichtsabstand R angenommen wird. Der Gleichgewichts-Bindungswinkel θ_0 liegt hier bei 180° . Eine Skizze der Biege-Schwingung in der xz -Ebene ist in Abbildung 5.16 zu sehen. Bei dieser Biege-Schwingung bewegt sich das M-Atom nur in

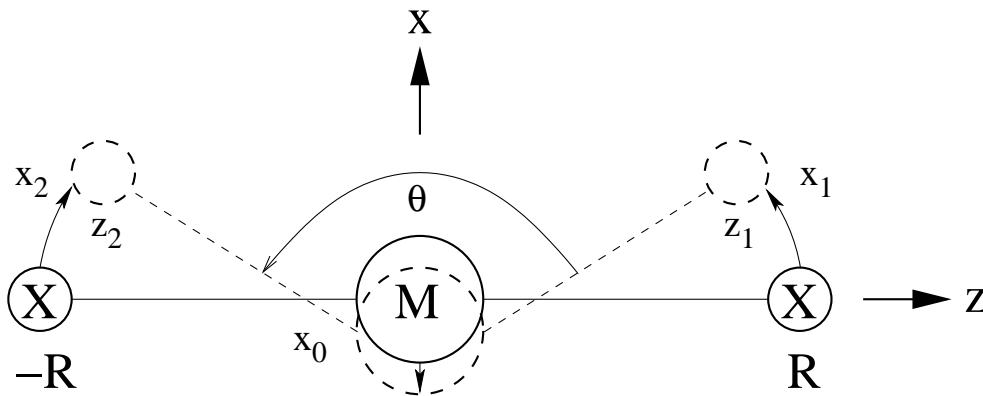


Abbildung 5.16: Die Biege-Schwingung in der xz -Ebene

x -Richtung entgegen der Auslenkung der Halogene und zwar so, daß der Schwerpunkt des Moleküls unverändert im Ursprung bleibt.

Ich kann die Betrachtung der Biegeschwingung wegen zeitlichen Problemen nicht mehr ausführlich angeben. Es sei nur soviel gesagt, daß die Normalkoordinate der Biegeschwingung der Biege Winkel ist. Die Schwingung ist, ähnlich wie beim Pendel, nur für:

$$\sin \theta \approx \theta \quad (5.2.17)$$

harmonisch, was für Winkel bis ungefähr 20° erfüllt ist. Die reduzierte Masse lautet dann:

$$\mu_b := \frac{mM}{2M_g} . \quad (5.2.18)$$

Kapitel 6

Die numerischen Methoden

Nun geht es um die numerische Berechnung der Energien der betrachteten MX_2 -Systeme. Experimentelle Ergebnisse für diese Moleküle sind kaum vorhanden, so daß die Numerik hier Vorhersagen für einige elektronische Eigenschaften machen muß. Bei der hier verwendeten Numerik benutzt man sogenannte *ab initio* Rechnungen, die Lösungen der Schrödinger-Gleichung mit dem nichtrelativistischen Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{Mol.} = & - \sum_{i=1}^{n_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^{n_e} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \dots \\ & + \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j>i}^{n_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \end{aligned} \quad (6.0.1)$$

aus Abschnitt 1 numerisch approximieren. Man teilt diesen Hamilton-Operator in die drei Terme:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Mol.} = \sum_{i=1}^{n_e} \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j>i}^{n_e} \hat{g}_{ij} + E_{Kerne} \quad (6.0.2)$$

auf, die die Form:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \quad \hat{g}_{ij} = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad E_{Kerne} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (6.0.3)$$

haben, deren Bedeutung bereits in Abschnitt 1.1 erläutert wurde. Der Anteil E_{Kerne} geht im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung nur als Konstante ein und wird zuletzt zur Elektronen-Energie addiert.

Der Ausgangspunkt dieser Methoden ist einerseits die Geometrie des Moleküls mit den Orten \vec{R}_A der Atome und deren Ladungen Z_A , sowie die Zahl der Elektronen im Molekül n_e . Andererseits startet man mit einer Ausgangs-Basis von Atom-Orbitalen, die durch eine Linearkombination von Gauß-Funktionen dargestellt werden. Die Idee der Verwendung von Gauß-Funktionen stammt von *John Pople* und wird in [27] näher beschrieben.

Aus der Ausgangs-Basis werden *natürliche Orbitale* mit Hilfe der *MCSCF*-Methode bestimmt, die wiederum Ausgangs-Punkt für eine abschließende *MRCI*-Rechnung sind, welche die endgültigen Energien berechnet. Es folgt nun eine **kurze** Zusammenfassung der Funktionsweise dieser Methoden.

6.1 Die Berechnung der Ausgangsorbitale

Die Molekül-Orbitale sind die fundamentalsten Größen in der Quantenchemie. Nahezu jedes Verständnis darüber, wie sich Elektronen in Molekülen verhalten, basiert auf dem Konzept der molekularen Orbitale. Dementsprechend starten fast alle quantenchemischen Methoden mit der Berechnung der Molekül-Orbitale des Systems, den MO's. In dieser Arbeit werden die MO's in zwei Schritten berechnet. Zuerst wird ein Versuchssatz an Orbitalen mit der Hartree-Fock-Methode berechnet, der im zweiten Schritt als Ausgangspunkt für eine weit genauere MCSCF-Rechnung dient.

6.1.1 Die Hartree-Fock- oder SCF-Methode

Im Rahmen der Hartree-Fock-Methode wird die Vielteilchenwellenfunktion des Systems durch eine einzige Slater-Determinante (4.4.24):

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_{1s_1}\chi_{2s_2}\cdots\chi_{Ns_N}\rangle \quad \text{mit} \quad \langle\Phi_0|\Phi_0\rangle = 1 \quad (6.1.1)$$

approximiert. Die χ_i 's sind das Produkt aus einer Ortswellenfunktion und dem üblichen Spin-Faktor α (up) oder β (down) (4.2.3) aus Abschnitt 4.2. Benutzt man die selbe Ortswellenfunktion für das up- und down-Spinorbital, so spricht man von einer „*restricted Hartree-Fock*“ (RHF), wenn jedoch die beiden Spin-Orbitale ihre eigene Ortswellenfunktion besitzen, dann handelt es sich um eine „*unrestricted Hartree-Fock*“ (UHF). Hier wurden durchweg gleiche Ortswellenfunktionen für die beiden Spin-Komponenten verwendet, was der RHF entspricht. Eine ausführliche Beschreibung der HF-Methoden findet man zum Beispiel in [7].

Die Energie des Systems entspricht dem der obigen Determinanten (6.1.1) und kann mit Hilfe der Slater-Regeln für allgemeine Determinanten aus Abschnitt 4.4.3 durch Ein- und Zweiteilchen-Integrale ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} E_{Elek.} &= \sum_{i=1}^N h_{ii} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N ((ij|ij) - (ij|ji)) \\ &= \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N ((ij|ij) - (ij|ji)) \quad , \end{aligned} \quad (6.1.2)$$

wobei hier der Anteil der Kernabstoßung E_{Kerne} weggelassen wurde. Die Definition der Einteilchen-Integrale lautet:

$$h_{kl} = (k|\hat{h}|l) := \int dx \chi_k^* \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \right] \chi_l \quad (6.1.3)$$

und die Definition der bekannten Zweiteilchen-Integrale lautet:

$$(ab|cd) := (ab|\frac{1}{r_{12}}|cd) = \int \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_c(1)\chi_d(2), \quad (6.1.4)$$

wobei die Integration auch die Spin-Summation enthalten soll. Nun variiert man die Einteilchen-Orbitale χ_i so, daß die berechnete Energie minimal wird und die Orbitale orthogonal sind:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad . \quad (6.1.5)$$

Das Ergebnis dieser Variation erhält man durch Lösung der Eigenwert-Gleichung:

$$\hat{F}|\chi_i\rangle = \varepsilon_i|\chi_i\rangle \quad (6.1.6)$$

mit dem **Fock-Operator** \hat{F} , der über seine Matrix-Elemente als:

$$f_{ij} = \langle \chi_i | \hat{F} | \chi_j \rangle = h_{ij} + \sum_k ((ik|jk) - (ik|kj)) \quad (6.1.7)$$

definiert ist. Die Orbitale, die Bedingung (6.1.6) erfüllen, nennt man auch **kanonische HF-Orbitale**. Die negativen Orbitalenergien $-\varepsilon_i$ aus (6.1.6) besitzen die physikalische Bedeutung eines Ionisierungspotentials, welches nötig ist, um ein Elektron aus dem jeweiligen Orbital zu entfernen. Dieser Satz ist auch als **Koopmans' Theorem** bekannt [7]. Mit der Definition des Fock-Operators lautet die Energie des Systems:

$$E_{Elek.} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (h_{ii} + f_{ii}) \quad . \quad (6.1.8)$$

Um eine HF-Rechnung zu realisieren, muß man eine Basis einführen. Diese Basis besteht üblicherweise aus atomaren Orbitalen, die in Gauss-Funktionen entwickelt wurden oder aus SALC's dieser atomaren Orbitale (siehe Abschnitt 5.1), falls das System eine Symmetrie aufweist. Die Einteilchen-Orbitale χ_i werden damit in:

$$|\chi_i\rangle = \begin{Bmatrix} \alpha \\ \beta \end{Bmatrix} \times \sum_{\mu} c_{\mu i} |\varphi_{\mu}\rangle \quad (6.1.9)$$

entwickelt. Die Variation der Energie des Systems nach den Orbitalen wird so zu einer Variation der Koeffizienten $c_{\mu i}$ dieser Entwicklung. Damit wird die Bedingung (6.1.6) für die optimalen Orbitale zu:

$$\sum_{\nu} \langle \varphi_{\mu} | \hat{F} | \varphi_{\nu} \rangle = \varepsilon_i \sum_{\nu} \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle c_{\nu i} \quad . \quad (6.1.10)$$

Mit den Definitionen:

$$F_{\mu\nu} := \langle \varphi_\mu | \hat{F} | \varphi_\nu \rangle, \quad S_{\mu\nu} := \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle \quad (6.1.11)$$

für die Fock-Matrix $F_{\mu\nu}$ und die Überlapp-Matrix $S_{\mu\nu}$ schreibt sich (6.1.10) in Matrix-Form als:

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S}\mathbf{c}_i \quad , \quad (6.1.12)$$

wobei der Koeffizienten-Vektor \mathbf{c}_i des i -ten Orbitals χ_i definiert wurde. Man erhält somit ein verallgemeinertes Eigenwert-Problem für jedes Orbital. Die Gleichungen (6.1.12) werden iterativ gelöst und heißen **Hall-Roothaan-Gleichungen**, was in [7] im Detail diskutiert wird.

Die Hartree-Fock-Methode wird auch als *self-consistent-field* oder SCF-Methode bezeichnet. Die HF-Rechnung eignet sich für Systeme mit durchweg geschlossenen Molekül-Schalen, kann aber auch für offene Schalen benutzt werden, solange eine Determinante zur Beschreibung des Systems ausreicht. Die HF ist eine recht grobe Methode, die hier nur zur Erzeugung eines besseren Ausgangspunktes für die MCSCF dient.

6.1.2 Die MCSCF-Methode

Die eigentliche Generierung der MO's erfolgt mit der *multi-configuration-self-consistent-field* oder MCSCF-Methode. Bis hierhin hat man als Ausgangspunkt die kanonischen Hartree-Fock-Orbitale aus (6.1.6), welche der MCSCF als Start-Orbitale dienen, um bessere Konvergenz zu gewährleisten. Die nun erzeugten Orbitale dienen als Ausgangspunkt für die Berechnung der endgültigen Energien mit der nachfolgenden MRCI-Methode.

Bei der MCSCF wird die Vielteilchenwellenfunktion des Systems durch eine Linearkombination von Slater-Determinanten:

$$|\Phi_{MCSCF}\rangle = \sum_I^{CI} C_I |\Phi_I\rangle \quad (6.1.13)$$

approximiert. Welche Determinanten in der Entwicklung vorkommen, muß bei der Rechnung vorgegeben werden, was später noch genauer beschrieben wird. Die Koeffizienten C_I der Entwicklung nennt man CI-Koeffizienten von *configuration-interaction*, was andeuten soll, daß hier mehrere Elektronenkonfigurationen und deren Wechselwirkung einbezogen werden kann. Die MCSCF ist eine weit aufwendigere Methode als die HF und kann hier nicht im Detail beschrieben werden. Es werden die CI-Koeffizienten und die Entwicklungskoeffizienten der Einteilchenbasis so bestimmt, daß die Energie des Systems minimal ist. Die Energie dieses Zustandes (6.1.13) wird auch hier durch Ein- und Zwei-Teilchen-Integrale ausgedrückt, jedoch will ich der Systematik wegen den Hamilton-Operator für den elektronischen Anteil in zweiter Quantisierung schreiben, da die Ein- und

Zweiteilchen-Integrale auf diese Weise expliziter auftreten. Damit lautet der Hamiltonian (6.0.1) in zweiter Quantisierung und ohne Kernabstoßung:

$$\hat{\mathcal{H}}_{El.} = \sum_{i,j}^{MO} h_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l}^{MO} (ij|kl) \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l, \quad (6.1.14)$$

wobei man deutlich die Ein- und Zweiteilchen-Integrale (6.1.3) und (6.1.4) erkennt. Es werden die bekannten Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren für Elektronen benutzt, die die Vertauschungsrelationen:

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0 \quad \text{und} \quad \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j\} = \delta_{ij} \quad (6.1.15)$$

erfüllen. Man erkennt, daß die Zahl der Elektronen nicht explizit auftaucht, da diese Information in den vorgegebenen Determinanten des Vielteilchenzustands steckt. Der Vorteil dieser Schreibweise liegt darin, daß die Erzeuger und Vernichter automatisch die Anwendung der Slater-Regeln erzwingen, ohne daß die Fälle aus Abschnitt 4.4.3 im Detail betrachtet werden müssen. Die Energie des Vielteilchenzustands (6.1.13) ohne Kernabstoßung lautet nun:

$$\begin{aligned} E_{El.} &= \sum_{I,J}^{CI} \sum_{i,j}^{MO} C_I^* C_J \gamma_{ij}^{IJ} h_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{I,J}^{CI} \sum_{i,j,k,l}^{MO} C_I^* C_J \Gamma_{ijkl}^{IJ} (ij|kl) \\ &= \sum_{i,j}^{MO} \gamma_{ij} h_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l}^{MO} \Gamma_{ijkl} (ij|kl) \quad . \end{aligned} \quad (6.1.16)$$

Die Integrale wurden bereits definiert, während nun noch die sogenannten Ein- und Zwei-Elektronen-Kopplungskoeffizienten:

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}^{IJ} &:= \langle \Phi_I | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi_J \rangle \\ \Gamma_{ijkl}^{IJ} &:= \langle \Phi_I | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l | \Phi_J \rangle \end{aligned} \quad (6.1.17)$$

und ihre über alle Determinanten aus Ψ_{MCSCF} gemittelten Varianten:

$$\begin{aligned} \gamma_{ij} &:= \sum_{I,J}^{CI} C_I^* C_J \gamma_{ij}^{IJ} \\ \Gamma_{ijkl} &:= \sum_{I,J}^{CI} C_I^* C_J \Gamma_{ijkl}^{IJ} \end{aligned} \quad (6.1.18)$$

eingeführt werden. In dieser Schreibweise verwendet man kleine lateinische Buchstaben für MO-Koeffizienten und große für CI-Koeffizienten, wobei die Obergrenzen „MO“ und „CI“ andeuten sollen, daß über alle MO's beziehungsweise Konfigurationsdeterminanten Φ_I summiert wird. Die gemittelten Kopplungskoeffizienten sind fundamentale Größen des Systems, wobei γ_{ij} die **Einteilchen-Dichtematrix** und Γ_{ijkl} die sogenannte **Zweiteilchen-Dichtematrix** ist. Die

Berechnung der Matrixelemente (6.1.17) von $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j$ und $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l$ erfolgt nach den Regeln der zweiten Quantisierung, die eine Ersetzung der Vernichter-Orbitale j oder k, l durch die Erzeuger-Orbitale j oder i, j in der Ket-Determinante unter Beachtung des Vorzeichens bewirken. Die wichtigsten Details bezüglich der zweiten Quantisierung und ihre Anwendung in der MCSCF-Numerik werden in dem Standardwerk über *ab initio*-Methoden [28] erklärt. Ich werde hier nicht weiter auf die Theorie der MCSCF-Methode eingehen. Es sei nur noch gesagt, daß die Energie nach den Orbitalkoeffizienten der Entwicklungsbasis (6.1.9) und nach den CI-Koeffizienten variiert wird, um eine minimale Energie zu erhalten. Das zur Variation benutzte Verfahren ist meistens das Newton-Raphson-Verfahren unter der Nebenbedingung, daß orthogonale Orbitale erzeugt werden. Die ausführlichen Details können in [28] und in den dort angegebenen Quellen nachgelesen werden. Zur Realisierung der MCSCF-Methode im hier verwendeten Programm-Paket **Molpro** gibt es zusätzlich noch die Referenzen [29] und [30].

Aus der MCSCF-Rechnung erhält man die Energien der Vielteilchenzustände (6.1.13), von denen man mehrere gleichzeitig berechnen kann, was zu unterschiedlichen CI-Vektoren führt. Außerdem, was noch wichtiger ist, erhält man einen Satz optimaler Molekül-Orbitale, welche so gewählt werden können, daß die Einteilchen-Dichtematrix in diesen Orbitalen diagonal ist:

$$\rho = \sum_{ij} \chi_i \rho_{ij} \chi_j^* = \sum_k \chi_k d_k \chi_k^* \quad . \quad (6.1.19)$$

Solche Orbitale nennt man **natürliche Orbitale** oder NO's. Sie sind für CI-Rechnungen besonders gut geeignet, da sie die Konvergenz des Verfahrens beschleunigen können. Optimiert man die Orbitale für mehrere Vielteilchenzustände, so benutzt man eine über alle Zustände gemittelte Dichtematrix.

6.2 Die Berechnung der Energien mit MRCI

Die einfachste *ab initio*-Methode ist die Hartree-Fock oder SCF. Man kann die Energie:

$$E_{Elek.} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (h_{ii} + f_{ii}) \quad (6.2.1)$$

der HF-Methode als zu einem Einteilchen-Hamilton-Operator zugehörig betrachten, der über die Beiträge der anderen Elektronen gemittelt wurde, was auf einen Hamiltonian unabhängiger Teilchen führt. Die Differenz zwischen der exakten nichtrelativistischen Energie des Hamiltonians und der (R)HF-Energie wird historisch als **Korrelationsenergie** bezeichnet. Die HF-Methode ist in einigen Fällen ausreichend für Systeme mit geschlossenen Schalen, aber selbst dort gibt es Probleme mit der Dissoziationsenergie, was sich beim H_2 -Molekül in einer um 5eV zu großen Dissoziationsenergie von über 10eV anstatt der experimentellen

4.75eV äußert. Der Grund liegt darin, daß eine zweite Determinante nötig ist, die das antibindende σ_u -Orbital enthält, um die Dissoziation korrekt zu beschreiben. Dies ist im Rahmen der üblichen HF jedoch nicht möglich. Man sagt, daß Fast-Entartungen auftreten (near degeneracy effects), die das Berücksichtigen zusätzlicher Determinanten erzwingen. Diesen Teil der Korrelationsenergie, der von wenigen wichtigen Determinanten verursacht wird, bezeichnet man als **statische Korrelationen**, die über relativ große Abstände wirken. Dazu ist noch zu sagen, daß diese Definition nur zur Orientierung dient und mehr qualitativen Charakter hat.

Ein anderer Teil der Korrelationsenergie, die sogenannte **dynamischen Korrelation** oder auch nicht-statische Korrelation, hat einen anderen physikalischen Grund. Die Form der Einteilchen-Orbitale in denen sich die Elektronen bewegen, hängen von allen anderen Orbitalen ab - sie sind korreliert. Diese Korrelationen sind wegen der Mittelung in der HF-Energie nicht vorhanden. Diese dynamischen Korrelationen hängen mit der Deformation der Orbitale durch den Einfluß anderer Orbitale zusammen, wenn sie zu einem bestimmten Zustand zusammenkoppeln und äußern sich meistens als Beitrag vieler Determinanten mit kleinen CI-Koeffizienten (< 0.05) in der Vielteilchenfunktion. Die dynamischen Korrelationen wirken mehr über kurze Abstände. Die Grenze zwischen diesen beiden Korrelations-Typen ist nicht scharf gesetzt und die obigen Einflüsse lassen sich oft kaum trennen.

Nun will man die Genauigkeit der HF-Energie verbessern, indem man auch die Korrelationen möglichst genau berechnet. In der Quantenchemie gibt es im wesentlichen zwei essenzielle Strategien, um sich an die unbekannt exakten Lösungen der Schrödinger-Gleichung anzunähern. Eine basiert auf der Störungsrechnung und die andere auf der Variationsrechnung. Hier wird zum größten Teil die Variationsrechnung angewandt, die weniger anfällig gegenüber Entartungen oder „Fast-Entartungen“ ist. Zu diesem Zweck wurde neben anderen die *configuration-interaction* oder CI-Methode entwickelt. Bei dieser Methode wird der Vielteilchenzustand durch eine Reihe von Determinanten Ψ_I , den sogenannten **Konfigurationen** approximiert:

$$|\Psi\rangle \approx |\Psi_{CI}\rangle = \sum_I C_I |\Psi_I\rangle \quad . \quad (6.2.2)$$

Nun variiert man die C_I -Koeffizienten so, daß die Energie bzw. der Rayleigh-Quotient:

$$E_{\text{exakt}} \leq E[\Psi_{CI}] := \frac{\langle \Psi_{CI} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{CI} \rangle}{\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle} \quad (6.2.3)$$

minimal wird. Es soll nocheinmal betont werden:

Im Rahmen der CI-Methoden werden nur die CI-Koeffizienten variiert und nicht die Orbital-Koeffizienten, wie es bei

der MCSCF-Methode geschieht. Die verwendeten Orbitale bleiben unverändert!

Die Variation des obigen Funktionals führt auf die Säkular-Gleichungen:

$$\sum_J^{CI} (H_{IJ} - ES_{IJ}) C_J = 0 \quad , \quad (6.2.4)$$

die mit den CI-Gleichungen identisch sind. Darin sind die Größen:

$$\begin{aligned} E &:= \text{Energie des Zustands} \\ C_I &:= \text{CI-Koeffizient} \\ H_{IJ} &:= \langle \Psi_I | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_J \rangle \\ S_{IJ} &:= \langle \Psi_I | \Psi_J \rangle \end{aligned} \quad (6.2.5)$$

definiert. Die Matrix S_{IJ} wird oft als Konfigurations-Überlapp-Matrix bezeichnet. Wenn das Variations-Prinzip auf das Funktional (6.2.3) angewandt wird, dann ist die Konvergenz und Qualität der Energie E viel besser als die anderer Größen, wie z.B. das Dipolmoment, die aus der selben Wellenfunktion berechnet werden können. Dies erkennt man am Funktional (6.2.3), indem man $|\Psi_{CI}\rangle$ als exakte Wellenfunktion mit kleinem Fehler $|\Psi_{CI}\rangle = |\Phi - \Delta\Phi\rangle$ annimmt, der orthogonal zur exakten Wellenfunktion sei. Man erhält so:

$$E[\Psi_{CI}] = \frac{\langle \Phi - \Delta\Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi - \Delta\Phi \rangle}{\langle \Phi - \Delta\Phi | \Phi - \Delta\Phi \rangle} = \frac{\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle + \langle \Delta\Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Delta\Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle + \langle \Delta\Phi | \Delta\Phi \rangle} \quad , \quad (6.2.6)$$

da $|\Delta\Phi\rangle$ als orthogonal zur exakten Wellenfunktion $|\Phi\rangle$ angenommen wurde und der Hamiltonian auf beide Seiten gleich wirkt. Man erkennt, daß die Korrekturen zur Energie quadratisch in den Korrekturen der Wellenfunktion und somit relativ klein sind. Für Operatoren, wie das Dipolmoment, bezüglich derer die Wellenfunktion keine Eigenfunktion ist, bleibt auch die erste Ordnung der Korrekturen wirksam.

Die verschiedenen CI-Methoden unterscheiden sich im wesentlichen in der benutzten Vielteilchen-Funktion. Die bekannteste CI-Methode ist die sogenannte *singles-doubles*-CI oder auch SDCI. Hier wählt man die Vielteilchenwellenfunktion als:

$$|\Psi_{SDCI}\rangle = C_0 |\Psi_0\rangle + \left(\frac{1}{1!}\right)^2 \sum_{IA} C_I^A |\Psi_I^A\rangle + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{IJAB} C_{IJ}^{AB} |\Psi_{IJ}^{AB}\rangle \quad , \quad (6.2.7)$$

wobei $|\Psi_0\rangle$ die führende Konfiguration (Referenz), die Hartree-Fock-Determinante ist. Die Orbitale, die die Referenz enthält, sind immer besetzt und werden als *interne* Orbitale bezeichnet, während die anderen sogenannte *externe* oder *virtuelle* Orbitale sind. Die Konfigurationen der ersten Summe sind die sogenannten Einfachersetzungen, Einfachanregungen oder auch „Singles“, die alle

Determinanten enthalten, in denen ein Orbital aus der führenden Determinante $|\Psi_0\rangle$ durch ein externes (virtuelles) Orbital ersetzt wurde, welches nicht in $|\Psi_0\rangle$ vorkommt. Die zweite Summe repräsentiert die Zweifachersetzungen, Zweifachanregungen oder auch „Doubles“, in denen zwei der internen Orbitale aus $|\Psi_0\rangle$ durch zwei virtuelle Orbitale ausgetauscht wurden. Die Ein- und Zweifach-Anregungen sollten die wichtigsten Korrekturen zur Referenz $|\Psi_0\rangle$ enthalten, da im Hamilton-Operator höchstens Zwei-Elektronen-Operatoren vorkommen, sind die „Doubles“ die höchsten noch von Null verschiedenen Matrixelemente von $\hat{\mathcal{H}}$ mit $|\Psi_0\rangle$. Das SDCI-Verfahren stellt oft schon eine sehr gute Näherung dar, aber man will die Genauigkeit noch weiter erhöhen, insbesondere für den Fall mehrerer nötiger Referenz-Konfigurationen. Dazu nimmt man weitere Konfigurationen zur SDCI-Wellenfunktion hinzu.

Nun kann man sich überlegen, daß im Falle einer Basis aus $2N$ Spin-Orbitalen und n_e Elektronen eine Zahl von:

$$\binom{2N}{n_e} \approx (2N)^{n_e} \quad (6.2.8)$$

verschiedenen Determinanten oder Konfigurationen gebildet werden kann, was eine außerordentliche große Menge ist, die exponentiell mit der Zahl der Elektronen ansteigt. Diese Menge der möglichen Konfigurationen kann laut der sogenannten *Nesbet-Hierarchie* eingeteilt werden und als Anregungen von einer führenden Determinante (Referenz) $|\Psi_0\rangle$ abstammend, angesehen werden:

$$|\Psi\rangle = C_0|\Psi_0\rangle + c_s|S\rangle + c_d|D\rangle + c_t|T\rangle + c_q|Q\rangle + \dots \quad (6.2.9)$$

Darin sind die steigenden Anregungsstufen der Referenz $|\Psi_0\rangle$ als:

$$\begin{array}{llll} |S\rangle & := & |\Psi_I^A\rangle & \text{Einfach-Anregungen} \\ |D\rangle & := & |\Psi_{IJ}^{AB}\rangle & \text{Zweifach-Anregungen} \\ |T\rangle & := & |\Psi_{IJK}^{ABC}\rangle & \text{Dreifach-Anregungen} \\ |Q\rangle & := & |\Psi_{IJKL}^{ABCD}\rangle & \text{Vierfach-Anregungen} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{array} \quad (6.2.10)$$

abgekürzt. Die n -te Anregungsstufe enthält dabei:

$$\binom{2N - n_e}{n} \binom{n_e}{n} \quad (6.2.11)$$

Determinanten. Zur weiteren Verbesserung der Genauigkeit wurden auch sogenannte SDTQ-CI-Rechnungen ausprobiert, in denen Anregungen bis zur vierten Stufe mit einbezogen werden. In Extremfällen für Moleküle mit weniger als 4 Atomen und einem kleinen Basissatz gibt es sogar Full-CI-Rechnungen, die alle möglichen Konfigurationen mit einbeziehen. Eine solche Full-CI-Rechnung führt auf eine, im Rahmen der gewählten Basis, exakten Energie, aber der Aufwand

ist unrealistisch hoch. In der Praxis hat es sich nicht bewährt, höhere Anregungen als die „Doubles“ variationell einzubeziehen, was bereits die größten „Super“-Computer in die Knie zwingt. Der Aufwand zur Berechnung von Energie-Matrixelementen zwischen Zweifach-Anregungen skaliert bereits mit [28]:

$$(2N)^4 n_e^2 \quad . \quad (6.2.12)$$

Anstatt höhere Anregungen mit einzubeziehen, geht man stattdessen von mehr als einer Ausgangskonfiguration (Referenz) aus, um sich der Full-CI-Energie anzunähern. Das führt auf die bekannteste CI-Methode, die *multi-reference*-CI oder MR-CI. Die MR-CI-Vielteilchenfunktion besteht aus den Ein- und Zweifach-Anregungen mehrerer Referenzen:

$$\begin{aligned} |\Psi_{MR-CI}\rangle &= \sum_R^{REF} |\Psi_{SDCI}(R)\rangle = \dots \\ &\sum_R^{REF} \{C_0(R)|\Psi_0(R)\rangle + \left(\frac{1}{1!}\right)^2 \sum_{IA} C_I^A(R)|\Psi_I^A(R)\rangle + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{IJAB} C_{IJ}^{AB}(R)|\Psi_{IJ}^{AB}(R)\rangle\} , \end{aligned} \quad (6.2.13)$$

wobei die Summe \sum_R^{REF} über alle gewählten Referenz-Determinanten oder Referenz-Zustände läuft. Bei dieser Wahl der CI-Funktion tritt das Problem der mehrfachen Konfigurationen auf, denn eine ein oder zweifach angeregte Determinante eines Referenz-Zustandes kann ebenso eine Anregung einer anderen Referenz-Konfiguration sein. Es muß eine eindeutige Liste von Konfigurationen erstellt werden, in der keine Konfiguration doppelt auftritt. Diese Problematik führt auf eine Unmenge von Spezialfällen, weshalb man zur umformulierten Vielteilchenfunktion:

$$|\Psi_{MR-CI}\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu} |\Psi_{\mu}\rangle + \sum_{\mu a} C_{\mu}^a |\Psi_{\mu}^a\rangle + \sum_{\mu ab} C_{\mu}^{ab} |\Psi_{\mu}^{ab}\rangle \quad (6.2.14)$$

übergeht, in der μ der zusammengesetzte Index für die in allen Referenzen besetzten Orbitale ist und a, b Indizes für externe Orbitale bezüglich aller Referenzen sind.

Da der numerische Aufwand für eine MR-CI immer noch sehr groß ist, macht man weitere Näherungen. Zwei wichtige Näherungen sind die sogenannte *externally contracted CI* oder CCI und die *internally contracted CI* oder ICCI. Der Verlust an Konfigurationsenergie liegt bei 1 – 3% für die CCI und 0.1 – 0.2% für die ICCI (siehe [28]). Die ICCI kommt im hier verwendeten Quantenchemie-Paket **Molpro** [13] zum Einsatz. Bei dieser Näherung werden angeregte Konfigurationen durch Anwendung von Anregungs-Operatoren auf den CI-Vektor der Referenz-Konfigurationen:

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu} |\Psi_{\mu}\rangle$$

erzeugt. Diese Anregungs-Operatoren sind hier als spinunabhängig:

$$\hat{E}_{pq} := \hat{a}_{p\alpha}^\dagger \hat{a}_{q\alpha} + \hat{a}_{p\beta}^\dagger \hat{a}_{q\beta} \quad (6.2.15)$$

definiert, wobei man davon ausgeht, daß für beide Spin-Orientierungen (up und down) die selbe Ortswellenfunktion benutzt wird und der Hamilton-Operator nicht explizit vom Spin abhängt (keine SB-Kopplung). Mit ihnen erzeugt man vier Typen von Konfigurationen (i,j,k: intern; a,b: extern):

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle &= |O\rangle &= \sum_{\mu} C_{\mu} |\Psi_{\mu}\rangle \\ |\Psi_i^a\rangle &= \hat{E}_{ai} |O\rangle &= \sum_{\mu} d_{\mu} |\Psi_{\mu}^a\rangle \\ |\Psi_{ij}^{ak}\rangle &= \hat{E}_{ai} \hat{E}_{kj} |O\rangle &= \sum_{\mu} d_{\mu} |\Psi_{\mu}^a\rangle \\ |\Psi_{ij}^{ab}\rangle &= (\hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj} + p \hat{E}_{aj} \hat{E}_{bi}) |O\rangle &= \sum_{\mu} d_{\mu} |\Psi_{\mu}^{ab}\rangle \end{aligned} \quad (6.2.16)$$

mit $p = 1$, wenn die beiden externen Orbitale a und b zu einem Singlett gekoppelt werden und $p = -1$ für die Kopplung zum Triplett. Die oben auftretenden Kontraktionskoeffizienten d_{μ} 's sind Linearkombinationen der CI-Koeffizienten der Referenzen C_{μ} . Die ICCI-Vielteilchenwellenfunktion lautet mit diesen Definitionen:

$$|\Psi_{ICCI}\rangle = C_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ia} C_i^a |\Psi_i^a\rangle + \sum_{ijka} C_{ij}^{ak} |\Psi_{ij}^{ak}\rangle + \sum_{ijab} C_{ij}^{ab} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle. \quad (6.2.17)$$

Im Falle einer Referenz ist die ICCI-Methode identisch zum unkontrahierten Fall, aber bei mehreren Referenzen werden alle in einer Art Super-Referenz $|\Psi_0\rangle$ zusammengefasst. Anregungen werden in allen Referenzen gleichzeitig gemacht und erhalten nur einen Variationsparameter, was die Dimension des Variationsproblems stark herabsetzt. Die Zahl der Variationsparameter hängt kaum noch von der Menge der Referenzen ab. Somit ist die Stärke dieser Methode die Verwendung vieler Referenzen, was jedoch in der Realisierung der Methode in **Molpro** nicht genutzt werden konnte. Die Verwendung dieser Näherung macht die Methode um einiges komplizierter, aber ohne ist der Aufwand viel größer. Die Details der Realisierung der verwendeten Methode in **Molpro** können in [31], [32] und [33] nachgelesen werden. In der letzten Referenz wird dabei noch näher auf die Problematik angeregter Zustände eingegangen.

Das Weglassen höherer Anregungen in der MR-CI-Wellenfunktion hat neben dem Verlust an Korrelationsenergie noch einen anderen Effekt, den Verlust der *Extensivität*. Man nennt eine Methode *extensiv*, wenn die berechnete Energie eines zusammengesetzten Systems $A + B$ zweier nicht-wechselwirkender Systeme (Abstand ∞) A und B durch die Summe $E(A + B) = E(A) + E(B)$ gegeben ist. Solche extensiven Methoden sind zum Beispiel die HF- und die Full-CI. Die abgebrochenen CI-Methoden, wie SDCI und MRCI sind dagegen nicht extensiv. Das liegt daran, daß immer **alle** Anregungen in bestimmter Höhe für das Gesamtsystem einbezogen werden. Treten insgesamt höchstens Zweifach-Anregungen auf,

so bedeutet dies für die beiden Teilsysteme A und B, daß gleichzeitig maximal nur Einfach-Anregungen vorkommen können. Die simultanen Zweifachanregungen in beiden Systemen hätten Vierfachanregungen im Gesamtsystem zur Folge. Es gibt Methoden, wie die bekannte *coupled-cluster*-Methode, die über das „linked-cluster“-Theorem genau die Anregungen identifizieren können, die zur Extensivität benötigt werden oder diese zerstören und dementsprechend die Wellenfunktion korrigieren. Diese Methoden benötigen aber eben doch **Vierfach-Anregungen eines bestimmten Typs**, um die Singles-Doubles-CI zu korrigieren und sind somit enorm aufwendig, aber eben auch sehr genau und extensiv. Diese Methoden werden die MRCI sicherlich auf Dauer aus dem Rennen schlagen, sobald sie angeregte Zustände leichter verarbeiten können.

Nun ist es aber gewünscht, die CI so zu korrigieren, daß ihre Ergebnisse näherungsweise extensiv sind. Dazu schreibt man das Energie-Funktional (6.2.3) in folgender Form:

$$E_c = \frac{\langle \psi_0 + \psi_c | \hat{\mathcal{H}} - E_0 | \psi_0 - \psi_c \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle + g \langle \psi_c | \psi_c \rangle} = \frac{Nu}{De} \quad , \quad (6.2.18)$$

wobei E_0 die Referenz-Energie ist. Es wurde der CI-Vektor in den Referenzteil ψ_0 und den übrigen Teil ψ_c aufgespalten, wobei $\langle \psi_0 | \psi_c \rangle = 0$ gilt, denn ψ_c enthält mindestens ein anderes Orbital in jeder Determinante als ψ_0 . Man erkennt, daß dies für $g = 1$ der normale Ausdruck für die Korrelationsenergie über die Referenzenergie hinaus ist. Im Falle zweier nicht wechselwirkender Systeme A und B wird sich der Zähler extensiv verhalten, da ja $Nu(A + B) = Nu(A) + Nu(B)$ gelten wird, weil $\langle A | \hat{\mathcal{H}} | B \rangle = 0$ ist. Der Nenner De hingegen verhält sich nicht so. Wäre er konstant bezüglich der Größe des Systems, so wäre das Funktional insgesamt extensiv! Die einfachste Möglichkeit, das zu erreichen, ist die Verwendung von $g = 0$ in (6.2.18). Eine mit dieser Korrektur im Zusammenhang stehende Größe ist die sogenannte *Davidson-Korrektur*, welche oft zur Verbesserung der Extensivität von CI-Rechnungen verwendet wird. Diese Korrektur-Energie ist einfach die Differenz aus dem extensiven Funktional mit $g = 0$ und dem normalen Funktional mit $g = 1$. Man erhält [28]:

$$E_{Dav.} = \frac{1 - C_0^2}{C_0^2} E_c \quad , \quad (6.2.19)$$

wobei C_0 der zusammengefasste Koeffizient der Referenz-Konfigurationen ist und E_c die Korrelationsenergie. Die Benutzung der Davidson-Korrektur macht die Energie der MRCI jedoch nicht vollständig extensiv, denn die CI-Koeffizienten wurden ja aus einem nicht extensiven Funktional bestimmt. Die Details dieser Überlegungen und weit mehr kann man in [28] und den dort angegebenen Quellen finden.

6.3 Die Verwendung reeller Orbitale

In nahezu allen quantenchemischen Programmpaketen und auch in dem hier verwendeten **Molpro** [13] werden durchweg reelle Orbitale benutzt. Dies hat mehrere Gründe, obwohl es durchaus möglich wäre, auch komplexe Orbitale zu verwenden. Zum einen ist der Datentyp reeller Orbitale einfacher zu handhaben und in jeder Programmiersprache implementiert. Weiterhin vereinfachen sich viele Gleichungen, da die komplexe Konjugation nicht beachtet werden muß. In der Quantenchemie bedeuten reelle Orbitale eine höhere Symmetrie der Zweiteilchen-Integrale, was schon ein gewichtiges Argument ist. Die Symmetrie der Zweiteilchen-Integrale mit komplexen Orbitalen:

$$\begin{aligned} (ji|lk) &= (ij|kl) \\ (kl|ij)^* &= (ij|kl) \end{aligned} \quad (6.3.1)$$

erhöht sich durch die zusätzliche Symmetrie:

$$(kj|il) = (ij|kl) \quad (6.3.2)$$

und wegfallen der komplexen Konjugation zu:

$$(ij|kl) = (il|kj) = (ji|lk) = (jk|li) = (kj|il) = (kl|ij) = (li|jk) = (lk|ji) \quad (6.3.3)$$

im Fall reeller Orbitale. Außerdem zeigen auch die Zweiteilchen-Kopplungskoeffizienten in den Multireferenzmethoden (6.1.17) höhere Symmetrie:

$$\Gamma_{ijkl}^{IJ} = \Gamma_{jlik}^{IJ} = \Gamma_{ljki}^{JI} = \Gamma_{kilj}^{JI} \quad (6.3.4)$$

bei der Benutzung reeller Orbitale.

Der Nachteil reeller Orbitale besteht eigentlich nur in veränderten Kugelflächenfunktionen und Clebsch-Gordan-Koeffizienten. Dies ist für Moleküle kein so großes Problem, da diese wegen der geringeren Symmetrie sowieso kaum genutzt werden können. Soll ein Quantenchemie-Programm für Atome geschrieben werden, so ist dieser Nachteil schon größer, aber immer noch leicht zu beheben, da die Clebsch-Gordan-Koeffizienten reeller Orbitale kein so großes Problem darstellen. Mit den reellen CG's könnten dann alle genutzten Theoreme umformuliert werden. Die Benutzung reeller Spinoren für die Spin-Bahn-Kopplung ist auch machbar, wenn man sich mit Gruppentheorie etwas auskennt. Die Nutzung reeller Spinoren ist dem Übergang von komplexen zu reellen Kugelflächenfunktionen ähnlich. Bei Problemen ohne eine (sehr) hohe geometrische Symmetrie überwiegen die Vorteile der reellen Orbitale klar.

6.4 Spineigenfunktionen

Die approximierten Vielteilchenwellenfunktionen müssen Spin-Eigenfunktionen sein, was keine triviale Forderung ist. Es gibt im wesentlichen zwei Möglichkeiten,

solche Spin-Eigenfunktionen zu konstruieren, wenn die Vielteilchenwellenfunktion aus den Produkten von Einteilchen-Orbitalen besteht. Zum einen kann der Formalismus der sogenannten „spinlosen Quantenchemie“ verwendet werden, bei dem sogenannte *spinadaptierte Linearkombinationen* gebildet werden. Diese sind bestimmte Linearkombinationen der ortsabhängigen Einteilchen-Orbitale ohne ihre Spin-Faktoren. Auf diese Methode will ich hier nicht eingehen, da in dieser Arbeit nur mit Determinanten gearbeitet wurde. Es sei nur soviel gesagt, daß man einfache Beispiele und prinzipielle Überlegungen zu dieser Methode in [15] nachlesen kann, während der volle Formalismus in sehr häßlicher aber ausführlicher Form in [34] zu finden ist. Im erstem Moment ist diese Methode etwas schwierig, aber sie reduziert den numerischen Aufwand etwas. Im zweiten Moment wird man bemerken, daß ein solches Programm einige Probleme mit diesem Formalismus bekommt. Eine Behandlung korrekter Molekülsymmetrie wird schwierig und die Spin-Bahn-Kopplung wird zu einem sehr aufwendigen Problem. Davon abgesehen werden auch diese Linearkombinationen schnell groß, so daß der Aufwand auch nicht viel geringer als bei Determinanten ist. Die Verwendung von Determinanten halte ich persönlich für flexibler und weniger problematisch, da sie näher an den „echten“ Vielteilchenzuständen sind.

Bei den Slater-Determinanten handelt es sich allein durch die Verwendung der α - und β -Spin-Faktoren (4.2.3) an den Ortswellenfunktionen schon um Eigenfunktionen von \hat{S}_z , aber eben nicht automatisch von \hat{S}^2 . Das Problem der Spin-Eigenfunktionen liegt darin, daß sie, bis auf wenige Ausnahmen, keine einzelnen Determinanten (Konfigurationen) sind, sondern Linearkombinationen von Slater-Determinanten mit festen Spin-Adaptions-Koeffizienten. Da eine Konfiguration als Spineigenfunktion definiert ist, besteht diese nicht unbedingt aus nur einer Determinanten. Um die Spin-Eigenschaften von Slater-Determinanten in den Griff zu bekommen, braucht man zuerst einen Ausdruck für den Operator \hat{S}^2 . Dazu geht man von dem bekannten Ausdruck [16]:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_z(\hat{S}_z + 1) + \hat{S}_- \hat{S}_+ \quad (6.4.1)$$

aus, wobei die Auf- und Absteige-Operatoren für Spins als bekannt vorausgesetzt sind. Für ein Mehr-Elektronen-System sind die Mehr-Elektronen-Operatoren die Summen aus den Einzel-Operatoren:

$$\hat{S}_a = \sum_{i=1}^{n_e} \hat{s}_a(i) \quad (6.4.2)$$

mit $a \in \{+, -, z\}$. Da die Determinanten Eigenfunktionen von \hat{S}_z sind, kann man die Wirkung des Operators \hat{S}^2 auf eine Determinante Φ als [34]:

$$\hat{S}^2 \Phi = \left\{ \sum_P \hat{P}_{\alpha\beta} + \frac{1}{4} [(n_\alpha - n_\beta)^2 + 2n_\alpha - 2n_\beta] \right\} \Phi \quad (6.4.3)$$

schreiben. Darin ist n_α, n_β die Zahl der up- bzw. down-Spins in der Determinanten und $\hat{P}_{\alpha\beta}$ ist ein Operator, der die α - und β -Spins in der Determinante austauscht; \sum_P läuft über alle möglichen Elektronen-Paare. Aus einer Analyse der Wirkung dieses Operators findet man, daß der Beitrag voll besetzter Orbitale gleich Null ist. Alle voll besetzten Orbitale können bei der Spin-Kopplung außer Acht gelassen werden, so daß nur die offenen Schalen berücksichtigt werden müssen. Ein Viel-Elektronen-System mit zwei offenen Schalen ist somit äquivalent zu einem Zwei-Elektronensystem behandelbar und man kann leicht zeigen, daß die Summe:

$$|\chi_i \bar{\chi}_j \{closed\}\rangle + |\bar{\chi}_i \chi_j \{closed\}\rangle \quad (6.4.4)$$

zu $S = 1$ und die Differenz:

$$|\chi_i \bar{\chi}_j \{closed\}\rangle - |\bar{\chi}_i \chi_j \{closed\}\rangle \quad (6.4.5)$$

zu $S = 0$ gehört, während jede einzelne Determinante keine Spin-Eigenfunktion ist. Im Falle mehrerer Elektronen gibt es dann auch mehrere linear unabhängige Linearkombinationen des selben Spins. Bei drei aktiven Elektronen für $S = 1/2$ gibt es zum Beispiel einmal:

$$|\chi_i \chi_j \bar{\chi}_k \{closed\}\rangle - |\chi_i \bar{\chi}_j \chi_k \{closed\}\rangle \quad (6.4.6)$$

und:

$$2|\bar{\chi}_i \chi_j \chi_k \{closed\}\rangle - |\chi_i \chi_j \bar{\chi}_k \{closed\}\rangle - |\chi_i \bar{\chi}_j \chi_k \{closed\}\rangle \quad (6.4.7)$$

In diesem Fall ist jede Linearkombination der beiden Möglichkeiten eine Spin-Eigenfunktion, womit diese nicht mehr eindeutig definiert sind.

Auf drei der möglichen Wege, um die richtigen Linearkombinationen der Determinanten zu finden, soll eingegangen werden. Die erste (Gewalt-) Methode geht von der Basis aller möglichen allgemeinen Determinanten mit dem selben S_z aus und diagonalisiert einfach die Matrix von \hat{S}^2 . Der gewählte S_z -Wert wäre 0 für gerade und 1/2 für ungerade Elektronenzahlen, damit alle Multipletts einbezogen werden. Danach sortiert man die Orbitale ein, wobei die erhaltenen Spin-Eigenfunktionen auch orthogonal sind. Diese Methode ist sehr allgemein, aber auch recht aufwendig.

Die zweite Methode startet mit der Determinante für den größtmöglichen S_z -Wert $M_S(max.) = S(max.)$, bei dem alle aktiven Orbitale up- oder α -Spin haben. Dann läßt man \hat{S}_- auf diese Determinante wirken, um die Kombination mit $M_S = M_S(max.) - 1$ für $S(max.)$ zu erhalten. Die dazu orthogonale Konfiguration gehört zu $S(max.) - 1$ und $M_S(max.) - 1$. Danach wendet man \hat{S}_- auf die letzten beiden Konfigurationen an und sucht die dazu orthogonale Konfiguration, die dann zu $S(max.) - 2$ und $M_S(max.) - 2$ gehört. Die Prozedur wird wiederholt, bis der kleinstmögliche Spin 1/2 oder 0 erreicht ist.

Die dritte Methode startet mit einer Linearkombination von Test-Determinanten des gewünschten S_z -Wertes M_S . Auf diese Linearkombination wendet man den Projektor:

$$\hat{O}_K = \prod_{\substack{S \\ S \neq K}} \frac{\hat{S}^2 - S(S+1)}{K(K+1) - S(S+1)} \quad (6.4.8)$$

an, der alle Komponenten mit Spin $S \neq K$ vernichtet, um Eigenfunktionen mit Spin K zu erhalten. Man wendet \hat{O}_K auf alle Determinanten in der Linearkombination an, bis diese entweder zu Null oder zu einer Linearkombination mit dem richtigen Spin geworden sind. Die Anwendung dieses Operators führt nicht auf orthogonale Spin-Eigenfunktionen, weshalb die verschiedenen Spin-Eigenfunktionen noch orthogonalisiert werden müssen. Diese Methode ist beliebt und kann auch in komplizierteren Fällen benutzt werden. In vielen CI-Programmen wendet man diesen Operator wiederholt an, um CI-Vektoren zu Zuständen der richtigen Multiplizität zu erhalten. Da dort ohnehin wiederholt orthogonalisiert wird, ist es unproblematisch, den obigen Projektor vorher anzuwenden.

6.5 Symmetrien und ihre Gewährleistung

Es gibt nur einige wenige CI-Methoden, die in der Lage sind, die geometrische Symmetrie optimal auszunutzen. Es gibt zwar simple Methoden, die die gewünschte Symmetrie aus einem Zustand herausprojizieren, aber diese zerstören die einfache Form der CI-Entwicklung, was zu einem Verlust an Effektivität führt. Der Aufwand für die Implementation der Symmetrie lohnt sich im Grunde nur, wenn die Symmetrie-Entartung hoch ist, so wie das bei Atomen der Fall ist. Für Moleküle geht man einen Kompromiß ein, indem man einige leicht implementierbare abelsche Symmetrien, wie D_{2h} oder C_{2v} einbaut. Die Benutzung abelscher Symmetriegruppen ist deshalb einfacher, weil ihre irreduziblen Darstellungen stets eindimensional sind und jedes Produkt zweier irreduzibler Darstellungen wieder eine irreduzible Darstellung ergibt. Ist bekannt, welche irreduziblen Darstellungen von den Einteilchen-Orbitalen gebildet werden, so erhält man diejenige irreduzible Darstellung, zu der eine Determinante gehört, indem man das direkte Produkt der Darstellungen der in ihr enthaltenen Orbitale bildet. Die Symmetrie-Adaption von Produkt-Zuständen abelscher Symmetrie-Gruppen kommt ohne die Bildung von Linearkombinationen mehrerer Determinanten aus, denn jede Determinante ist automatisch symmetrie-adaptiert! Als Beispiel betrachte man die einfach angeregte Determinante des Hartree-Fock-Zustandes von Ethen:

$$|1a_g^2 1b_{3u}^2 2a_g^2 2b_{3u}^2 1b_{1u}^2 3a_g^2 1b_{2g}^2 1b_{2u}^1 1b_{1g}^1\rangle = |\{closed\} 1b_{2u}^1 1b_{1g}^1\rangle, \quad (6.5.1)$$

welches hier in der xz-Ebene entlang der x-Achse orientiert wurde und die Symmetrie D_{2h} hat. Diese Determinante enthält noch relativ wenige Orbitale und ihre

Symmetrie wird nur von den beiden einfach besetzten Orbitalen bestimmt, da die direkten Produkte der zweifach besetzten Orbitale alle zur voll-symmetrischen Darstellung A_g gehören. Die Symmetrie dieser Determinante lautet somit:

$$(A_g \times \cdots \times A_g) \times b_{2u} \times b_{1g} = (A_g \times b_{2u}) \times b_{1g} = B_{2u} \times b_{1g} = B_{3u} \quad , \quad (6.5.2)$$

wobei die Tabelle (3.2.5) der direkten Produkte der irreduziblen Darstellungen von D_{2h} verwendet wurde. Da diese Determinante eine Basisfunktion der Darstellung B_{3u} ist, darf sie in einer Wellenfunktion anderer Symmetrie nicht vorkommen. So einfach ist das im Fall abelscher Symmetrien.

Im Falle nichtabelscher Symmetrie-Gruppen mit ihren mehrdimensionalen irred. Darstellungen ist die Vorgehensweise weit komplizierter. Ist ein entartetes Orbital aus mehr als einer Einteilchen-Wellenfunktion voll besetzt, so gehört auch dieser Anteil immer zur voll-symmetrischen Darstellung der Gruppe. Auch hier bestimmt sich die Symmetrie aus den direkten Produkten der offenen Orbitale in den Determinanten. Diese direkten Produkte sind hier jedoch meistens reduzierbar und die symmetrie-adaptierten Konfigurationen müssen mit Clebsch-Gordan-Koeffizienten aus mehreren Einzel-Determinanten gekoppelt werden. Diese Prozedur käme sehr oft vor und würde den numerischen Aufwand enorm erhöhen. Aus diesem Grunde werden meistens nur abelsche Symmetrie-Gruppen fest implementiert, und bei höheren Symmetrien muß auf andere Weise sichergestellt werden, daß die Zustände, die zusammen die Basis einer mehrdimensionalen irred. Darstellung bilden, auch wirklich äquivalent sind. Diese sogenannten „Symmetrie- und Äquivalenz-Bestimmungen“ müssen also auf andere Art erreicht werden, als durch die volle Implementation der Symmetrie-Gruppe des Moleküls. Stattdessen baut man Korrekturmethode ein, die die Berechnung äquivalenter Orbitale und Vielteilchen-Zustände möglich machen. Die zwei wichtigsten Methoden sind die Projektions-Methode und die Zustandsmittelung. In beiden Methoden werden Vorkehrungen getroffen, damit sowohl die Einteilchen-Orbitale, die NO's, als auch die Multi-Referenz-Vielteilchen-Zustände der MCSCF- und MRCI-Rechnung, ein korrektes Symmetrieverhalten bekommen.

Die beiden auf der Basis von Variationsmethoden arbeitenden Methoden MCSCF und MRCI liefern durch die Symmetrie-Restriktionen meistens ein höher gelegenes Minimum, als die Lösungen ohne Symmetrie. Nach Lagrange weiß man, daß jede Nebenbedingung zu einem höheren Minimum führt. Im Fall der Symmetrien ist die Situation widersprüchlich, denn die exakte Lösung, muß die Symmetrie-Eigenschaften erfüllen und wegen des Variationsprinzips trotzdem zum tiefsten Minimum führen! In diesem Zusammenhang spricht Hurley [35] sogar von einem Paradox!

6.5.1 Die Projektionsmethode gegen Kontaminationen

In der der MRCI vorangestellten MCSCF-Rechnung werden die natürlichen Orbitale berechnet, die für die MRCI eine besonders gute Konvergenz gewährleisten.

Dazu diagonalisiert man die Einteilchen-Dichte-Matrix des gesuchten Vielteilchenzustands $|\Phi\rangle$ in diskreter Darstellung (6.1.19):

$$\rho_{ab} = \gamma_{ab} = \langle \Phi | \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b | \Phi \rangle \quad . \quad (6.5.3)$$

Um diesen Basiswechsel zu illustrieren, schreibt man die Dichtematrix des Vielteilchenzustandes Φ zusammen mit ihren Basis-Orbitalen:

$$\begin{aligned} \rho(x_1, x'_1) &= \int \Psi^*(x'_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N = \\ &= \sum_{ab} \chi_a \rho_{ab} \chi_b^* = \sum_k \phi_m d_m \phi_m^* \quad . \end{aligned} \quad (6.5.4)$$

Die obige Integration soll wieder als Zusammenfassung der Spin-Summation und Orts-Integration angesehen werden. Die Orbitale $\{\phi_m\}$ sind dabei die natürlichen Orbitale und die d_m 's sind die Diagonalelemente der reduzierten Dichtematrix. Die NO's sind somit die Eigenvektoren von ρ , wobei die Eigenwerte, die d_m 's, die Besetzungszahl des k-ten NO's angeben. Diese Besetzungszahlen sind zwischen 0 und 1 für Spin-Orbitale und 0 und 2, wenn jeweils nur der Ortsanteil der Spin-Orbitale (6.1.9) in der Dichte-Matrix eingetragen wird. Die Besetzungszahlen sind keine ganzen Zahlen mehr, da im betrachteten Vielteilchen-Zustand mehrere Determinanten vorkommen können, in denen das jeweilige Orbital manchmal besetzt und manchmal unbesetzt ist. Die ersten Symmetrie-Überlegungen lassen sich für die Schreibweise:

$$\rho(x_1, x'_1) = \int \Psi^*(x'_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (6.5.5)$$

der Dichte-Matrix besonders gut verdeutlichen, wobei man zeigen kann, daß die Dichtematrix immer zur total-symmetrischen Darstellung der Symmetrie-Gruppe gehören muß, die hier mit $D^{(1)}$ bezeichnet wird. erinnert man sich an den Satz (3.1.5), so weiß man, daß nur Überlapp-Matrixelemente zwischen Zuständen von Null verschieden sind, die beide die gleiche Basisfunktion zur gleichen irreduziblen Darstellung bilden:

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \langle \Phi_i^\mu | \Psi_j^\nu \rangle = \frac{1}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \sum_k \langle \Phi_k^\mu | \Psi_k^\nu \rangle \quad . \quad (6.5.6)$$

Weiterhin liefern die Komponenten einer mehrdimensionalen irreduziblen Darstellung alle den selben Erwartungswert. Setzt man einen der obigen Zustände als Ergebnis einer Operator-Wirkung:

$$|\Psi\rangle = |\Psi_j^\nu\rangle = \hat{O} |\Phi_i^\mu\rangle \quad (6.5.7)$$

ein, so erkennt man, daß wegen:

$$\langle \Phi_i^\mu | \Psi_j^\nu \rangle = \langle \Phi_i^\mu | \hat{O} | \Phi_i^\mu \rangle = \frac{1}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \sum_k \langle \Phi_k^\mu | \hat{O} | \Phi_k^\mu \rangle \quad (6.5.8)$$

die Relation:

$$|\Psi_j'\rangle = \hat{O}|\Phi_i''\rangle = |\Psi_i''\rangle \quad (6.5.9)$$

gelten muß oder der Erwartungswert ist immer Null! Daraus folgt, daß **nur Erwartungswerte symmetrischer Operatoren von Null verschieden sind**, denn nur diese lassen die Symmetrie-Eigenschaften von $|\Phi_i''\rangle$ unverändert. Diese Herleitung ist sehr allgemein und gilt auch für Erwartungswerte von Mehr-Teilchen-Operatoren. Im folgenden soll der Operator jedoch vom Einteilchen-Typ \hat{O}_1 sein. Es ist üblich, die Erwartungswerte eines Einteilchen-Operators in der Form:

$$\langle \Phi | \hat{O}_1 | \Phi \rangle = Sp(\hat{O}_1 \hat{\rho}) \quad (6.5.10)$$

zu schreiben, wobei beide Operatoren in der selben Basis entwickelt sein müssen. Da von Null verschiedene Erwartungswerte immer zu voll-symmetrischen Operatoren \hat{O}_1 gehören, gilt:

$$Sp(\hat{O}_1 \hat{\rho}) = Sp(\hat{O}'_1 \hat{\rho}) = Sp(\hat{R} \hat{O}_1 \hat{R}^{-1} \hat{\rho}) = Sp(\hat{O}_1 \hat{R}^{-1} \hat{\rho} \hat{R}), \quad (6.5.11)$$

wobei man die Transformation eines Operators mit dem Gruppenelement R nach:

$$\hat{F}' = \hat{R} \hat{F} \hat{R}^{-1} \quad (6.5.12)$$

durchführen muß (2.3.30) und die Eigenschaft $Sp(AB) = Sp(BA)$ der Spur verwendet wurde. Daraus folgt aber:

$$Sp(\hat{O}_1 \hat{\rho}) = Sp(\hat{O}_1 \hat{R} \hat{\rho} \hat{R}^{-1}) = \frac{1}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}} Sp(\hat{O}_1 \hat{R} \hat{\rho} \hat{R}^{-1}) = Sp(\hat{O}_1 \hat{\rho}^s), \quad (6.5.13)$$

wobei:

$$\hat{\rho}^s = \frac{1}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}} \hat{R} \hat{\rho} \hat{R}^{-1} \quad (6.5.14)$$

definiert wurde. Dieser Operator $\hat{\rho}^s$ ist der vollsymmetrische Anteil in ρ , weil der Ausdruck (6.5.14) mit der Anwendung eines Projektions-Operators der voll-symmetrischen Darstellung auf den Dichte-Operator identisch ist. Dieser Projektor wurde bereits in Abschnitt 2.3.2 vorgestellt, wobei er dort aber nur auf Funktionen wirken sollte und die Form (2.3.63) hatte. Im Falle von Funktionen wendet man den Projektor einfach nach:

$$\psi^{(1)} = \hat{\Pi}^{(1)} \psi = \frac{1}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}} \hat{R} \psi \quad (6.5.15)$$

an. Für die Anwendung auf Operatoren, wie ρ , muß er wegen der Transformationsvorschrift für Operatoren (6.5.12) in:

$$\hat{L}^{(1)} = \hat{\Pi}^{(1)}(\hat{L}) = \frac{1}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}} \hat{R} \hat{L} \hat{R}^{-1} \quad (6.5.16)$$

umgeschrieben werden. Da offenbar der total-symmetrische Anteil allein ausreicht, um den Erwartungswert zu berechnen, folgt, daß der **Dichte-Operator immer voll-symmetrisch** sein muß:

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^s = \hat{\rho}^{(1)} \quad . \quad (6.5.17)$$

Die obige Vorgehensweise funktioniert ähnlich auch für höhere Dichte-Matrizen, wie zum Beispiel Γ_{ijkl} der zweiten Ordnung, aus der die Erwartungswerte von Zweiteilchen-Operatoren berechnet werden, aber es soll hier nur auf die Einteilchen-Dichte-Matrix eingegangen werden.

Nun zurück zu den NO's und ihrer Berechnung durch Diagonalisieren der Einteilchen-Dichtematrix oder **1-Matrix**. Da die 1-Matrix über:

$$\begin{aligned} \rho(x_1, x'_1) &= \int \Psi^*(x'_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \\ &= \int \Psi(x'_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \end{aligned} \quad (6.5.18)$$

mit dem (reellen) Vielteilchen-Zustand zusammenhängt und immer total symmetrisch sein muß, kann man sich überlegen, wie man mit äquivalenten Orbitalen einer mehrdimensionalen Darstellung umgeht. Gehört die Vielteilchenwellenfunktion Ψ zu einer **eindimensionalen** irreduziblen Darstellung $D^{(\alpha)}$, so ist ρ wegen:

$$D^{(\alpha)} \times D^{(\alpha)} = D^{(1)} \quad \text{für} \quad \text{Dim}(D^{(\alpha)}) = n_\alpha = 1 \quad (6.5.19)$$

stets total symmetrisch. Dieser Fall ist also unproblematisch. Ist der Zustand Ψ aber nur eine Komponente einer mehrdimensionalen Darstellung, wie zum Beispiel:

$$\Psi = |^4\Delta_+(\delta_g \pi_g^2)\rangle = |\delta_- \pi_+ \pi_- \{closed\}\rangle \quad (6.5.20)$$

aus (4.4.18), dann transformiert die zugehörige Dichtematrix **nicht** wie die voll-symmetrische Darstellung und die durch ihre Diagonalisierung erzeugten NO's werden **nicht** symmetrie-adaptiert sein. Solche NO's, die nicht die Symmetrie des Systems aufweisen, nennt man **symmetrie-kontaminiert**, denn in ihnen ist keine „saubere“ Basisfunktion einer irred. Darstellung enthalten, sondern mehrere verschiedene - sie sind kontaminiert. Welche Basisfunktionen überhaupt miteinander mischen können, hängt von der abelschen Symmetrie-Untergruppe ab, in der gerechnet wird. Rechnet man, wie hier, ein $D_{\infty h}$ -System in D_{2h} , so können z.B. die Basisfunktionen σ_g^+ , δ_{g+} , γ_{g+} , ... in der Symmetrie A_g von D_{2h} mischen, was man an (3.5.13) ablesen kann. Genau dieses Problem muß hier dauernd bekämpft werden, um korrekte Orbitale zu erhalten. Die übliche Methode zur Reparatur einer solchen Dichtematrix ist die Projektion durch den Projektor der total-symmetrischen Darstellung für Operatoren, wie er bereits in (6.5.14) vorgestellt wurde:

$$\hat{\rho}^s = \hat{\rho}^{(1)} = \frac{1}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}} \hat{R} \hat{\rho} \hat{R}^{-1} = \frac{1}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}} \hat{R} \hat{\rho} \hat{R}^\dagger \quad . \quad (6.5.21)$$

Natürlich muß vor der Diagonalisierung projiziert werden.

In der praktischen Anwendung nimmt diese Projektion eine besonders einfache Form an, was im folgenden noch gezeigt werden soll. Man gehe von symmetrieadaptierten Orbitalen $\{\chi_a\}$ aus, wie sie aus einer vorhergehenden, korrekt gerechneten, RHF folgen. Bei dieser Hartree-Fock-Rechnung muß darauf geachtet werden, daß die Hartree-Fock-Determinante allein auch eine korrekte Basisfunktion der Symmetrie-Gruppe werden kann, ansonsten werden die erhaltenen kanonischen HF-Orbitale symmetrie-kontaminiert sein, was ein ungeeigneter Ausgangspunkt wäre. Welche Determinanten in Frage kommen, kann nur mit einer theoretischen Kopplung der offenen Orbitale zu einer antisymmetrischen Wellenfunktion entschieden werden. Im hier vorliegenden Fall geschah dies in den Abschnitten 4.3.7 und 4.4.2 über Ligandenfeldtheorie. Die Einteilchen-Dichtematrix wird nun wieder als:

$$\rho(x, x') = \sum_{ab} \chi_a(x) \rho_{ab} \chi_b^*(x') = \sum_{ab} \chi_a(x) \rho_{ab} \chi_b(x') \quad (6.5.22)$$

geschrieben, wobei es sich bei den $\{\chi_a\}$'s um reelle Spin-Orbitale handelt. Da die Dichtematrix immer die Basis für die total-symmetrische Darstellung bildet, muß sie Blockdiagonal bezüglich der Symmetrie-Eigenschaften der Spin-Orbitale $\{\chi_a\}$ sein. Sortiert man die Spin-Orbitale nach irreduzibler Darstellung μ und Basis-Index i , so klassifiziert man sie nach:

$$\chi_a = \chi_{a,i}^{(\mu)} \quad . \quad (6.5.23)$$

Man sagt, diese Orbitale gehören zur „Symmetrie-Spezies“ $(\mu)i$. Die zugehörigen „Symmetrie-Blöcke“ bezeichnet man dann nach:

$$\rho^{(\mu)i,(\mu)i} \quad , \quad (6.5.24)$$

wobei alle Blöcke vom Typ $\rho^{(\mu)i,(\nu)j}$ identisch Null sein müssen! Treten in der Dichtematrix ρ_{ab} trotzdem von Null verschiedene Nebendiagonalelemente zwischen Orbitalen χ_a, χ_b verschiedener Symmetrie-Spezies auf, dann müssen sie zu Null gesetzt werden, bevor man die NO's erzeugt. Das allein reicht jedoch noch nicht aus, um symmetrische NO's zu erzeugen. Als nächstes wird die Projektion (6.5.21) zu ρ^s durchgeführt, wobei \hat{R} auf $\chi_a(x)$ und \hat{R}^\dagger auf $\chi_b^*(x')$ wirkt. Man betrachtet jeden Symmetrie-Block einzeln, wobei in $\rho^{(\mu)i,(\mu)i}$ beide Orbitale χ_a, χ_b^\dagger zur Symmetrie-Spezies $(\mu)i$ gehören. Die Projektion eines Blockes bewirkt:

$$\begin{aligned} (\hat{\rho}^s)^{(\mu)i,(\mu)i} &= \frac{1}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}} \hat{R}(\hat{\rho})^{(\mu)i,(\mu)i} \hat{R}^\dagger \\ &= \frac{1}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}} \sum_{jk} D_{ij}^{(\mu)}(R) \rho^{(\mu)j,(\mu)k} D_{ik}^{(\mu)*}(R) \end{aligned} \quad (6.5.25)$$

mit der Darstellungsmatrix $D_{ij}^{(\mu)}(R)$ der irreduziblen Darstellung von Orbitalen der Symmetrie-Spezies $(\mu)i$. Dabei wurde das Transformationsverhalten für Tensor-Operatoren zweiter Stufe benutzt, zu denen ρ wegen (6.5.22) gehört. Dieses Verhalten soll hier nicht explizit hergeleitet werden, es folgt aber direkt durch Transformation (6.5.16) des Dichte-Operators in der Schreibweise (6.5.22). Nun gilt das große Orthogonalitätstheorem (2.2.37):

$$\sum_{R \in \mathcal{G}} D_{il}^{(\mu)}(R) D_{jm}^{(\nu)*}(R) = \frac{g}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \delta_{lm}, \quad (6.5.26)$$

woraus:

$$\begin{aligned} (\hat{\rho}^s)^{(\mu)i,(\mu)i} &= \frac{1}{n_\mu} \sum_{jk} \rho^{(\mu)j,(\mu)k} \delta_{jk} \\ &= \frac{1}{n_\mu} \sum_k \rho^{(\mu)k,(\mu)k} \end{aligned} \quad (6.5.27)$$

folgt. Damit ist die Implementation klar - es muß einfach nur über alle n_μ Symmetrie-Blöcke $\rho^{(\mu)i,(\mu)i}$ der Komponenten einer n_μ -fach entarteten irred. Darstellung gemittelt werden, um die symmetrie-adaptierte Dichte-Matrix zu erhalten. Da alle Orbitale vom Typ $(\mu)i$ entsprechend der gleichen Darstellungsmatrizen $D^{(\mu)}(R)$ transformieren sollen, muß peinlichst genau darauf geachtet werden, daß für alle Orbitale die selben Phasenkonventionen gelten und nicht zum Beispiel die π 's aus der P-Schale ein anderes Vorzeichen bekommen als die π 's aus der F-Schale usw. Die Projektion der Einteilchen-Dichtematrix besteht somit aus drei einfachen Schritten **vor der Berechnung der NO's** und nach jeder Berechnung der Dichtematrix:

- i) Mit symmetrie-adaptierten Ausgangs-Orbitalen starten.
- ii) Null setzen aller nicht-diagonalen Symmetrie-Blöcke $\rho^{(\mu)j,(\nu)k}$ mit $\mu \neq \nu$ oder $j \neq k$ in der 1-Dichte-Matrix.
- iii) Mittelung der Symmetrie-Blöcke $\rho^{(\mu)k,(\mu)k}$ über alle n_μ Komponenten einer irreduziblen Darstellung der Dimension n_μ mit gleichem Gewicht $1/n_\mu$.

Eigentlich müsste nun noch eine Methode zur Projektion der Zweiteilchen-Dichtematrix angegeben werden, was hier nicht geschehen soll. Die Projektion der Zweiteilchen-Dichtematrix muß nicht durchgeführt werden, wenn nur Basis-Orbitale der selben irreduziblen Darstellung miteinander linearkombiniert werden und die Einteilchen-Dichtematrix der Ausgangs-Orbitale immer symmetrie-adaptiert war. Diese Details können zum Beispiel in [36] nachgelesen werden.

6.5.2 Die Zustands-Mittelung gegen Kontaminationen

Die Erzeugung und Verwendung korrekt symmetrie-adaptierter Orbitale stellt den allergrößten Teil des Symmetrie-Problems dar. Dennoch kann es passieren, daß aus „sauberen“ NO's kontaminierte Vielteilchen-Zustände erzeugt werden, was sich am Fehlen der Energie-Entartung zeigt. Da dieses Problem eigentlich gar nicht auftauchen dürfte, erkennt man hierin den negativen Effekt einiger Näherungen, die im benutzten Programm-Paket gemacht worden sind. Wer glaubt, daß all dies nur kleine Ungenauigkeiten sind, der unterliegt einem Irrtum. Die ohnehin schon kleinen energetischen Abstände der Niveaus von teilweise weniger als 0.1eV bei Übergangsmetall-Systemen machen nur eine Promille Unterschied in der Korrelationsenergie aus, die hier ungefähr bei 16eV liegt. Das Auftreten von Symmetrie-Kontaminationen macht selbst bei kleinsten Abweichungen im z-Drehimpuls-Eigenwert des linearen Moleküls meistens mehr als 0.2eV aus! Der Bruch der System-Symmetrie zeigt immer eine fehlerhafte Rechnung an.

Äquivalent zur obigen Methode der Erzeugung symmetrie-adaptierter NO's gibt es die Möglichkeit der **Zustandsmittelung**. Hier werden die Symmetrie-Blöcke verschiedener Dichtematrizen zu den eigentlich entarteten Vielteilchen-Zuständen $\Psi_i^{(\mu)}$ gemittelt. Diese Mittelung koppelt so die Dichte-Matrizen der verschiedenen Rechnungen, die natürlich beide in der selben Basis durchgeführt werden müssen. Man rechnet praktisch mehrere Zustände gleichzeitig. Diese Methode funktioniert, weil man effektiv mit der Dichte-Matrix (reelle Orbitale):

$$\rho(x_1, x'_1) = \frac{1}{n_\mu} \sum_i \int \Psi_i^{(\mu)}(x'_1, x_2, \dots, x_N) \Psi_i^{(\mu)}(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (6.5.28)$$

arbeitet, welche vollständig symmetrisch ist. Die Symmetrie-Adaption rührt daher, daß die Linearkombination:

$$\Phi^{(1)}(x, y) = \frac{1}{\sqrt{n_\mu}} \sum_i \Psi_i^{(\mu)}(x) \Psi_i^{(\mu)}(y) \quad (6.5.29)$$

der Kopplung der voll-symmetrischen Basisfunktion aus $D^{(\mu)} \times D^{(\mu)}$ für **reelle Basisfunktionen** entspricht, was für alle Symmetrie-Gruppen und nicht nur für $D_{\infty h}$ gilt. Im Falle komplexer Basisfunktionen müßte die komplexe Konjugation und mögliche Phasenfaktoren berücksichtigt werden. Auch hier machen komplexe Orbitale nur Probleme. Einfach gesagt, ist die Dichte-Matrix (6.5.28) von Natur aus symmetrie-gemittelt und damit entsprechend Abschnitt 6.5.1 zur vollen Symmetrie projiziert. Die Vorteile dieser Methode sind:

- + Sehr einfache numerische Realisierung.
- + Keine Symmetrie-Identifikation aller Orbitale notwendig.
- + Keine ständige Symmetrie-Buchhaltung nötig.

Die Nachteile sind:

- Alle Komponenten eines entarteten Zustands müssen berechnet werden.
- Oft müssen noch weitere Zustände einbezogen werden, um auch höhere Symmetrie-Zusammenhänge zu erfüllen, was einen zusätzlichen Aufwand erfordert.
- Die Phasen der Einteilchen-Orbitale müssen in den Komponenten-Rechnungen übereinstimmen, was zum Problem werden kann.

Man sieht schon, daß die Zustandsmittelung den numerischen Aufwand einer Rechnung sehr vergrößert. Das ist der Grund, weshalb diese Methode für CI-Rechnungen nicht in Frage kommt. Die Zustandsmittelung ist in den meisten MCSCF-Paketen implementiert, so auch in der MCSCF-Routine von **Molpro** [13]. Die Zustandsmittelung ist besonders gut geeignet, wenn die Symmetrie eines Moleküls nur leicht aufgehoben ist und Energiedifferenzen zwischen ursprünglich entarteten Komponenten gefragt sind. In diesem Fall scheitert die ansonsten bessere Projektionsmethode aus Abschnitt 6.5.1, da in ihr die Optimierung jeder Komponente ihren eigenen, fast unabhängigen Weg geht. Leider ist in der CI-Prozedur von **Molpro** gar keine Methode zur Behandlung höherer Symmetrien eingebaut, so daß man sich darauf verlassen muß, daß die Symmetrie der NO's aus der MCSCF-Rechnung nicht gebrochen wird und die Vielteilchenzustände korrekt erzeugt werden. Diese Hoffnung erfüllt sich meistens, aber nicht immer. Die Einhaltung der Symmetrie-Entartungen ist teilweise so problematisch, daß man das Programm-Paket als **nur bedingt geeignet** für MX_2 -Moleküle ansehen kann.

6.6 Die atomaren Ausgangsbasen

Jede der hier verwendeten *ab initio* Methoden braucht eine Basis von Einteilchen-Orbitalen, in die die Molekül-Orbitale entwickelt werden. Es ist naheliegend und üblich, den Satz $\{\chi_a\}$ der Molekül-Orbitale (MO's) in einen Basis-Satz $\{\varphi_\mu\}$ atomarer Orbitale (AO's) zu entwickeln, was immer möglich ist [23]:

$$|\chi_i\rangle = \begin{Bmatrix} \alpha \\ \beta \end{Bmatrix} \times \sum_{\mu} |\varphi_{\mu}\rangle c_{\mu i} \quad . \quad (6.6.1)$$

Die α 's und β 's sind die bekannten Spinfaktoren (4.2.3), wobei hier nur der Ortsanteil der Orbitale betrachtet werden soll. Beide Basissätze sollen orthonormal sein, aber Vollständigkeit kann in realen Rechnungen nicht ohne weiteres gewährleistet werden, da alle verwendeten Basissätze endlich sein müssen. Aus diesem Grunde ist es wichtig, daß die verwendete Basis gut zu den zu entwickelnden MO's passt. Die Qualität der Rechnung hängt von der verwendeten atomaren

Basis ab, wobei man eine Basis sucht, die mit möglichst wenig Funktionen eine möglichst genaue Entwicklung der MO's sicherstellt.

Die Form atomarer Orbitale stammt von den bekannten Lösungen der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom [24]:

$$\psi_{nlm_l}(x, y, z) = R_{nl}(r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}) \cdot Y_{lm_l}(x, y, z) \quad , \quad (6.6.2)$$

wobei die Y_{lm_l} 's hier die in (3.3.39) besprochenen reellen Kugelflächenfunktionen sind. Diese reellen Kugelflächenfunktionen werden auch in den Programmpaketen verwendet, aber der Radialteil R_{nl} mit der Form (atomare Einheiten):

$$R_{nl}(r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}) = N_{nl} \cdot L_{n-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right) \cdot r^l \cdot e^{-\frac{Zr}{n}} \quad (6.6.3)$$

für das Wasserstoffatom wird anders implementiert. Für Mehr-Elektronen-Atome müßte darin die Kernladung Z durch die effektive Ladung $Z_{eff} < Z$ ersetzt werden, da die Elektronen einen zunehmenden Teil der Kernladung abschirmen. In molekularen Rechnungen ist es weit günstiger, den Radialteil:

$$R_{n(l)}(r) = N \cdot r^{n^*-1} \cdot \exp\left(-\frac{Z_{eff}}{n^*} \cdot r\right) \quad (6.6.4)$$

zu benutzen, wobei die Parameter n^* und Z_{eff} je nach Schale nl bestimmt werden. Die atomaren Orbitale mit einem solchen Radialteil werden **Slater-Type-Orbitals** oder **STO's** genannt. Bei der Verwendung solcher Radialteile muß beachtet werden, daß aus ihnen die Ein- und Zwei-Teilchen-Integrale (6.1.3), (6.1.4) und möglicherweise noch andere berechnet werden müssen, damit das Programm funktioniert. Genau dazu eignen sich die relativ genauen **STO's** nur schlecht. Ein Integralprogramm für diesen Typ ist relativ langsam und wird heutzutage kaum noch benutzt. Stattdessen wird der Radialteil durch mehrere Gaußfunktionen, den sogenannten **Gaussian-Type-Orbitals** oder **GTO's** genähert, was eine Idee von *John Pople* [27] war. Die **GTO's** sind für die Numerik um Längen besser, da man das Produkt zweier verschiedener Basisfunktionen als eine einzelne Gaußfunktion schreiben kann, die zwischen den beiden Atomen zentriert ist. Man definiert sogenannte **primitive** GTO's zusammen mit der zugehörigen Kugelflächenfunktion, die schon normiert sind:

$$g_{nlm_l}(\alpha; \vec{r}) := N(\alpha)r^l \exp(-\alpha r^2)Y_{lm_l}(\vec{r}) \quad (6.6.5)$$

und einen unbestimmten Exponenten α als Parameter enthalten. Diese primitiven GTO's sind durch ihren Exponenten α vollständig im Verhalten bestimmt. Hier sind drei Beispiele für solche primitiven GTO's des Typs 1s, 2p, 3d:

$$\begin{aligned} g_{1s}(\alpha; \vec{r}) &:= (8\alpha^3/\pi^3)^{1/4} \exp(-\alpha r^2) \\ g_{2p_x}(\alpha; \vec{r}) &:= (128\alpha^5/\pi^3)^{1/4} x \exp(-\alpha r^2) \\ g_{3d_{xy}}(\alpha; \vec{r}) &:= (2048\alpha^7/\pi^3)^{1/4} xy \exp(-\alpha r^2) . \end{aligned} \quad (6.6.6)$$

Die GTO's haben natürlich auch Nachteile, wie das falsche analytische Verhalten einer einzelnen GTO am Kernort. Genauer gesagt, wird die sogenannte Kern-Elektronen-Spitze nicht richtig beschrieben. Weiterhin fallen GTO's viel schneller ab als STO's. Diese Probleme werden dadurch gemildert, indem man das korrekte Einteilchen-Orbital durch eine ganze Reihe von primitiven GTO's approximiert - man *kontrahiert* mehrere primitive GTO's zu einer Funktion zusammen:

$$\varphi_{\mu}^{CGF}(\vec{r} - \vec{R}_A) = \sum_{P=1}^L d_{P\mu} \cdot g_P(\alpha_{P\mu}; \vec{r} - \vec{R}_P) \quad . \quad (6.6.7)$$

Solche Orbitale, die durch eine Linearkombination von primitiven GTO's dargestellt werden, nennt man **kontrahierte Gauß-Funktion (CGF)** oder auch **kontrahiertes Gauß-Orbital (cGTO)**. Die Größen $\alpha_{P\mu}$ in der Kontraktion (6.6.7) sind die festen Exponenten der primitiven GTO's der Kontraktion (**Kontraktions-Exponenten**) und die $d_{P\mu}$'s sind die sog. **Kontraktions-Koeffizienten**. Die Anzahl L der verwendeten primitiven GTO's ist die sog. **Länge der Kontraktion**. In (6.6.7) erkennt man weiterhin, daß auch die Zentren \vec{R}_P der jeweiligen primitiven GTO's allgemein gehalten wurden. Die Zentren \vec{R}_P stimmen in nahezu allen üblichen Basen mit dem Atom-Ort \vec{R}_A überein, außer in sogenannten *lobe*-Basen (lobes) des Programm-Paketes *Gaussian*, worauf hier nicht eingegangen werden soll. Ein solches kontrahiertes Gauß-Orbital ist vollständig durch die Art und Anzahl der primitiven GTO's, sowie die Kontraktions-Koeffizienten und -Exponenten bestimmt. Wie diese Kontraktionen aussehen, muß mit Hilfe von Modellrechnungen anhand experimenteller Daten optimiert werden. In der Quantenchemie wird die gesamte Menge der verwendeten atomaren Orbitale durch die Parameter in (6.6.7) ausgedrückt. Die Art und Menge der verwendeten atomaren Orbitale bezeichnet man als **Basissatz**. Einen solchen Basissatz eines zu beschreibenden Atoms gibt man unter anderem durch die Anzahl der berücksichtigten Orbitale eines jeden Typs vor. Das wird in der üblichen Notation:

$$[N_s s, N_p p, N_d d, N_f f, N_g g, N_h h, N_i i, \dots] \quad (6.6.8)$$

geschrieben, wobei ein Basissatz vom Typ:

$$[3s, 2p, 1d] \quad (6.6.9)$$

das Atom durch 3 s-Orbitale, 2 p-Orbitale und 1 d-Orbital beschreibt. Zusätzlich wird angegeben, mit wievielen primitiven GTO's diese Orbitale dargestellt wurden. Das wird in der Form:

$$(N_s s, N_p p, N_d d, N_f f, N_g g, N_h h, N_i i, \dots) \quad (6.6.10)$$

geschrieben, wobei ein Basissatz vom Typ:

$$[3s, 2p, 1d] \rightarrow (7s, 6p, 3d) \quad (6.6.11)$$

die 3 s-Orbitale jeweils durch 7 primitive GTO's darstellt, die p-Orbitale durch 6 und das d-Orbital durch 3 primitive GTO's. Die durch die Basis festgelegten Kontraktionen bleiben erstaunlicherweise recht konstant, wenn man die Atome zu Molekülen kombiniert, was im Detail von J. Pople in [27] untersucht wurde.

Zuletzt sollen noch einige wichtige Standard-Basissätze vorgestellt werden, die in der Praxis benutzt werden. Die Basissätze unterscheiden sich in vielen Aspekten und Zielen. Die einfachste Basis eines Atoms enthält nur die Orbitale der im Grundzustand besetzten Schalen und wird dementsprechend **Minimal-Basis** genannt. Eine bekannte Minimal-Basis ist die Basis **STO-3G**. In ihr werden die STO's jedes besetzten Orbitals durch 3 GTO's ausgedrückt, wie der Name schon sagt. Allgemein gibt es Minimal-Basen des Namens **STO-2G**, **STO-6G** in denen jeweils ein STO durch eine Kontraktion von 2 oder 6 GTO's ausgedrückt wird. Die STO-3G-Basis von Kohlenstoff drückt die s-Orbitale durch 2 STO's, also durch 6 GTO's und die p-Orbitale durch eine STO und somit durch 3 GTO's aus und ist dementsprechend vom Typ:

$$C : [2s, 1p] \rightarrow (6s, 3p) \quad . \quad (6.6.12)$$

Ausgehend von einer Minimal-Basis konstruiert man nun größere Basissätze. Nimmt man zu jedem Orbital jeweils eine weitere Funktion hinzu, dann spricht man von einer **double-zeta**-Basis (DZ). In einer DZ-Basis würde Sauerstoff durch:

$$O : [4s, 2p] \quad (6.6.13)$$

dargestellt. Nimmt man dessen einem, zwei weitere Orbitale hinzu, so spricht man von einer **triple-zeta**-Basis (TZ), die Sauerstoff durch:

$$O : [6s, 3p] \quad (6.6.14)$$

darstellt. Nach dem selben Schema definiert man noch höhere Basen. Die Namen mit dem „zeta“ sind historisch motiviert, denn damals wurde die effektive Ladung Z_{eff} gerne als ζ bezeichnet. Nimmt man jeweils eine zusätzliche Funktion nur für die Valenzorbitale hinzu, so spricht man von einer **split valence**- oder SV-Basis. Mit dieser Definition nimmt man es jedoch nicht so genau, da die zusätzlichen Funktionen in double- und triple-zeta-Basen meistens nur zu den Valenz-Orbitalen gehören und nicht alle Funktionen verdoppelt oder verdreifacht werden. Die bekannte 6-31G-Basis ist vom SV-Typ, wobei die Bezeichnung andeutet, daß die 1s-Orbitale durch 6 GTO's, die 2s- und 2p-Orbitale durch 3 GTO's und die hinzugenommenen 2s'- und 2p'-Orbitale durch jeweils eine GTO approximiert werden. Die Hinzunahme von zusätzlichen Schalen ermöglicht eine leichte Ortveränderung durch Linearkombination, da das Produkt zweier GTO's als GTO zwischen den beiden Ausgangs-GTO's angesehen werden kann. Außerdem kann die Ausdehnung besser angepasst werden.

Bei einer solchen mehrfach-zeta-Basis kommen nur Funktionen des gleichen Typs hinzu. In der Praxis hat es sich aber bewährt, die Basis um komplette

Schalen zu vergrößern und nicht nur um s- und p-Funktionen. Die Basissätze werden also zusätzlich mit sogenannten **Polarisationsfunktionen** versehen, die einen höheren Drehimpuls haben, als die besetzten Schalen des Atoms, wie zum Beispiel d-Funktionen für Elemente der ersten Periode. Diese Polarisationsfunktionen ermöglichen eine bessere Beschreibung von Deformationen der atomaren Orbitale, wenn sie in Molekülen eingebaut sind.

Zusätzlich werden manchmal noch diffuse s-Funktionen hinzugenommen, die ein zusätzliches Elektron für Anionen aufnehmen können. Fehlt ein solches „breites“ GTO, so ist es sehr schwierig, die ohnehin schon problematischen Anionen zu modellieren. Eine Basis mit einer solchen Funktion nennt man **augmentiert**. In der Praxis werden mehrfach augmentierte Basissätze benutzt, um solche schwach gebundenen Elektronen zu beschreiben.

6.7 Der Ablauf der Rechnungen

Zuletzt soll noch der Ablauf der Rechnungen besprochen werden. In dieser Arbeit wurden durchweg Energien ausgerechnet und keine anderen Größen, wie Übergangswahrscheinlichkeiten oder Dipolmomente. Die Energie ist die genaueste Größe in quantenchemischen Rechnungen, da alle Methoden auf sie ausgerichtet sind. Hat man beschlossen zu welchen Zuständen die Energien berechnet werden sollen, dann läuft die Berechnung nach dem in Abbildung 6.1 skizzierten Muster ab. Dabei ist es noch wichtig, etwas zur Wahl der zu berechnenden Zustände und zur Wahl des aktiven Raumes in den Multi-Referenz-Rechnungen zu sagen.

Die Wahl des aktiven Raumes für die MCSCF-Rechnung, die in Abschnitt 6.1.2 beschrieben wurde, legt die Orbitale fest, aus denen die Referenz-Determinanten gebildet werden, mit denen dann die Vielteilchenzustände erzeugt werden. Dazu wird in jeder Symmetrie eine Zahl von Orbitalen angegeben, die **eingefroren** (core), **geschlossen** (inaktiv) oder **aktiv** (active) sind. Alle Orbitale, die nicht angegeben wurden, nennt man **virtuell**. Diese Orbitale treten in keiner der Referenz-Determinanten der MCSCF-Vielteilchenfunktion auf. Die eingefrorenen core-Orbitale und die inaktiven Orbitale sind in jeder Referenz-Determinanten voll besetzt, wobei die core-Orbitale von der Optimierung ausgeschlossen sind, um Rechenzeit und Speicherplatz zu sparen. Die core-Orbitale bleiben so, wie sie in der vorhergehenden Rechnung bestimmt wurden. Nur die aktiven Orbitale gehen in jeder möglichen Besetzungszahl in die Menge der Referenzdeterminanten ein, weshalb man diese MCSCF-Methode auch als **complete active space-SCF** oder **CASSCF** bezeichnet. Man könnte sagen, daß für die aktiven Orbitale eine Full-CI-Rechnung durchgeführt wird. Bei der Wahl der zu berechnenden Zustände ist zu beachten, daß alle Komponenten eines entarteten Zustands mit einbezogen werden müssen, damit keine Symmetrieprobleme auftreten (siehe Abschnitt 6.5). Außerdem muß die Dichtematrix über alle angeregten Zustände, die bestimmt werden sollen, gemittelt werden, weshalb man diese Zustände gleichzeitig berech-

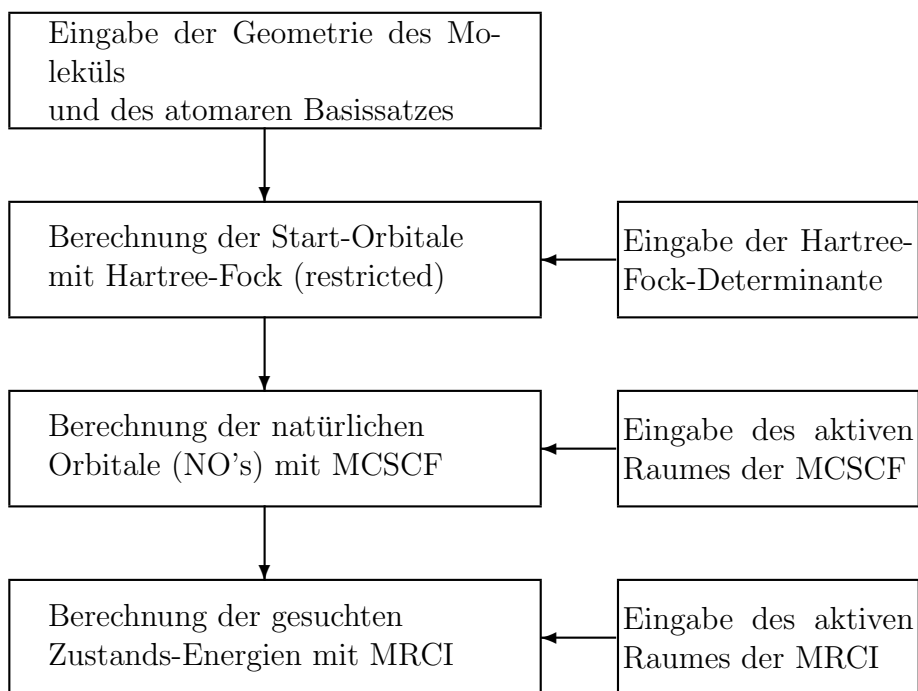


Abbildung 6.1: Der Ablauf der Rechnungen für diese Arbeit

nen muß. Um möglichst stabile Rechnungen und fast identische NO's für alle Zustände zu erhalten, werden hier die gesuchten Zustände gleichzeitig berechnet.

Bei der Wahl des aktiven Raumes für die MRCI-Rechnungen werden auch **core**-, **inactive**- und **active**-Orbitale definiert. Jedoch ist deren Bedeutung hier etwas anders. In der MRCI-Rechnung bleiben nur die core-Orbitale in allen Determinanten geschlossen, während die inaktiven Orbitale nur in den Referenz-Determinanten geschlossen sind. Die Bildung von Anregungen geschieht auch bezüglich der inaktiven Orbitale. Die aktiven Orbitale gehen wieder in jeder Kombination in die Menge der Referenzdeterminanten ein, deren Ein- und Zweifach-Anregungen bezüglich der activen und inaktiven Orbitale gebildet werden! In den angeregten Determinanten der MRCI-Vielteilchenwellenfunktion treten systematisch alle Orbitale auf. Höhere Orbitale, die nicht zur Kategorie core, inaktiv oder aktiv gehören nennt man **virtuell**. Die MRCI-Rechnung bestimmt die angegebene Zahl von Zuständen in jeder Symmetrie entsprechend der in Abschnitt 6.2 zusammengefassten Methode, wobei die Energien aus den NO's der vorherigen MCSCF-Rechnungen bestimmt werden. Im Rahmen des benutzten Programm-Paketes **Molpro** wird eine sogenannte ICCI durchgeführt, die im Abschnitt 6.2 beschrieben wurde.

Alle Rechnungen wurden hier mit dem kommerziellen Quantenchemie-Paket **Molpro** [13] durchgeführt. Die MCSCF-Methode in **Molpro** wird dabei in [29] und [30] beschrieben. Die verwendete MRCI-Rechnung in ICCI-Näherung wird in den Referenzen [31], [32] und [33] beschrieben.

Kapitel 7

Die Rechnungen und ihre Auswertung

Nach der Entwicklung einer Modell-Ligandenfeldtheorie und der Kenntnis der numerischen Methoden, können die MX_2 -Moleküle nun explizit behandelt werden. Im folgenden sollen nach der Diskussion einiger Einzelheiten der numerischen Rechnungen die Ergebnisse zu jedem Molekül tabelliert und ausgewertet werden.

7.1 Die Wahl des Basissatzes, Genauigkeit

Bevor mit der Rechnung begonnen werden kann, muß der atomare Basissatz gewählt werden, der die Atome im Molekül beschreibt. Der Basissatz soll möglichst genau und trotzdem nicht zu groß sein. Der geeignete Basissatz war eigentlich schon zu Beginn bekannt, aber trotzdem wurde er hier noch einmal überprüft und mit anderen Basissätzen verglichen. Eine große Auswahl an Basissätzen für nahezu alle Atome findet man auf der wichtigen Webseite [37]:

<http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>

des **Pacific Northwest National Laboratory** der USA. Diese Webseite liefert alle standardisierten Basissätze. Die Daten sind frei erhältlich und können in Input-Form der bekanntesten Quantenchemie-Pakete abgerufen werden, so auch in **Molpro**-Form. Es mußten Basissätze für die betrachteten Übergangsmetall-Atome Titan und Vanadium, sowie die Halogene Fluor und Chlor gefunden werden. Die Entscheidung darüber, welcher Basissatz in den Rechnungen benutzt wird, fällt nach der Durchführung von Testrechnungen. In den Testrechnungen zur Wahl der Übergangsmetall-Basis wurden die Energien elektronischer Übergänge berechnet und in den Halogen-Testrechnungen wurden die Anionen und das X_2 -Molekül energetisch betrachtet. Die erhaltenen Werte werden mit experimentellen Daten verglichen und deren Abweichung von diesen ist ein Maß für die zu erwartende Genauigkeit.

7.1.1 Der Basissatz für das M-Atom

Das bestimmende Atom in den MX_2 -Rechnungen ist natürlich das Übergangsmetall-Atom M. In die nähere Wahl für die Beschreibung von Titan und Vanadium kamen die Basissätze:

- „Roos Augmented Triple Zeta ANO“ (VTZ) vom Typ:
 $[8s, 7p, 5d, 3f, 2g] \rightarrow (21s, 15p, 10d, 6f, 4g)$ für Titan und Vanadium
- „Roos Augmented Double Zeta ANO“ (VDZ) vom Typ:
 $[6s, 5p, 4d, 2f] \rightarrow (21s, 15p, 10d, 6f)$ für Titan und Vanadium
- „Bauschlicher ANO“ (Bau-ANO) vom Typ:
 $[7s, 6p, 4d, 3f, 2g] \rightarrow (21s, 16p, 9d, 6f, 4g)$ für Titan
 $[7s, 6p, 4d, 3f, 2g] \rightarrow (20s, 15p, 10d, 6f, 4g)$ für Vanadium
- „Wachters + f“ (Wachtf) vom Typ:
 $[8s, 6p, 4d, 1f] \rightarrow (14s, 11p, 6d, 3f)$ für Titan und Vanadium.

Die Referenz zu den Basen VTZ und VDZ von Björn Roos ist [38]. Die Basis Wachtf wird in [39] beschrieben und Bauschlichers ANO-Basis in [40]. Die Basissätze werden nun getestet, indem die energetischen Abstände der ersten Terme des jeweiligen Atoms M und seiner Ionen M^+ und M^{2+} berechnet werden. Dabei fallen auch die ersten und zweiten Ionisierungsenergien an. Diese Testrechnungen machen Sinn, da für die späteren MX_2 -Moleküle kaum experimentelle Daten vorhanden sind und so nur die Ergebnisse der Testrechnungen mit experimentellen Daten verglichen werden können. Die Abweichung der in den Testrechnungen erhaltenen Übergangsenergien ist die maximal zu erwartende Genauigkeit für die berechneten Molekül-Übergangsenergien. Zumindest gibt es keinen Grund, zu erwarten, daß die Ergebnisse für das Molekül genauer sein werden. Im Molekül spalten natürlich die Multiplett-Energien auf und die Genauigkeit dieser Aufspaltung hängt von der Güte der Beschreibung der Bindung mit den Halogenen ab. Die experimentellen Energien der atomaren Niveaus erhält man wiederum von einer amerikanischen Internetseite [41]:

<http://www.nist.gov>

des **National Institute of Technology** (NIST) der USA. Die Niveaus kann man direkt unter:

http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/levels_form

abrufen. Die spezielle Referenz für die Niveaus der Titan- und Vanadium-Atome und -Ionen lautet [42]. Nun wurde mit dem Quantenchemie-Paket nichtrelativistisch gerechnet, während die experimentellen Niveaus natürlich die volle Spin-Bahn-Abhängigkeit enthalten. Es mußten die experimentellen Daten von der

Spin-Bahn-Kopplung „befreit“ werden, was laut [14] nahezu vollständig durch Mittelung der Niveaus eines LS-Terms durchgeführt werden kann. Dies kommt daher, daß die Spin-Bahn-Kopplung den Energie-Schwerpunkt unverändert läßt. Bei dieser Mittelung wird jedes Niveau entsprechend seiner Entartung gewichtet:

$$E^{(2S+1)L}_{exp.} := \frac{1}{(2 * S + 1)(2 * L + 1)} \sum_{k=1}^n (2 * J_k + 1) * E^{(2S+1)L_{J_k}} \quad . \quad (7.1.1)$$

Bei der Berechnung der atomaren Energieniveaus mit einem Quantenchemiepaket für Moleküle müssen sehr viele Dinge beachtet werden, damit die auftretenden Entartungen auch wirklich erfüllt werden. Das MRCI-Programm des **Molpro**-Pakets enthält leider keine Maßnahmen zur Bekämpfung von Symmetrie-Kontaminationen. Es ist nicht selten, daß die korrekten MCSCF-Orbitale, besonders im Fall von Atomen, nicht automatisch zu den richtigen Entartungen der MRCI-Energien führen. Die aktiven Räume für die MCSCF- und MRCI-Rechnungen der Atome wurden genauso gewählt, wie für das M-Atom im MX₂-Molekül, da die Testrechnungen ja die zu erwartende Genauigkeit des Atoms im Molekül feststellen sollen. Zur Berechnung der Werte wurden verschiedene Konfigurationen benutzt, wobei das Atom in der abelschen Symmetrie D_{2h} berechnet werden mußte. Nun soll mit Daten gezeigt werden, warum eine bestimmte Wahl des Basissatzes getroffen wurde. Außerdem wird man erkennen können, welche Konfiguration der MCSCF- und MRCI-Programme für die Rechnung sinnvoll ist und welche Genauigkeit dann zu erwarten ist. Wie sich die atomaren Orbitale auf die D_{2h}-Darstellungen verteilen, erfährt man in Abschnitt 3.5.1.

Die erste Konfiguration heißt „**MCR**“. Der aktive Raum für die MCSCF-Rechnungen in dieser Konfiguration lautet:

$A_{MCR}(MCSCF)$	A_g	B_{3u}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}	A_u
core (1s,2s,2p)	2	1	1	0	1	0	0	0
inaktiv (3s,3p)	1	1	1	0	1	0	0	0
aktiv (3d,4s,4p,4d)	5	1	1	2	1	2	2	0

(7.1.2)

und der aktive Raum für die MRCI-Rechnungen lautet:

$A_{MCR}(MRCI)$	A_g	B_{3u}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}	A_u
core (1s,2s,2p,3s,3p)	3	2	2	0	2	0	0	0
inaktiv (-)	0	0	0	0	0	0	0	0
aktiv (3d,4s)	3	0	0	1	0	1	1	0

(7.1.3)

Diese Konfiguration friert in der MCSCF die 1s, 2s und 2p-Schale des Übergangsmetalls ein, was bedeutet, daß diese durchweg geschlossenen Schalen entsprechend der RHF-Rechnung gewählt werden. Die 3s- und 3p-Schale wird als geschlossene

(inaktive) Schale behandelt und die 3d-, 4s-, 4p- und 4d-Schale als aktive Schale. In der MRCI werden die aus der MCSCF resultierenden Orbitale benutzt, wobei hier die 1s-, 2s-, 2p-, 3s- und 3p-Schale eingefroren wird, was bedeutet, daß diese Schalen in jeder Determinanten geschlossen sind, was sich als sinnvoll herausgestellt hat. Die 3d- und die 4s-Schale sind aktiv. Diese Konfiguration ist eine der begrenzten Möglichkeiten des Einbezugs des M-Atoms ins MX_2 -Molekül. Diese Konfiguration der **Molpro**-Input-Files führt auf folgende Ergebnisse für die Übergangsmetall-Atome (alle Werte in eV):

Zust. von Ti	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
$^3F(3d^24s^2)$	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
$^5F(3d^3(^4F)4s)$	0.806	0.89	0.90	0.89	0.94
$^1D(3d^24s^2)$	0.872	0.99	1.02	1.00	1.05
$^3P(3d^24s^2)$	1.032	1.17	1.17	1.17	1.21

(7.1.4)

Zust. von V	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
$^4F(3d^34s^2)$	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
$^6D(3d^4(^5D)4s)$	0.245	0.21	0.21	0.20	0.26
$^4D(3d^4(^5D)4s)$	1.026	1.05	1.07	1.04	1.13
$^4P(3d^34s^2)$	1.165	1.33	1.35	1.33	1.39

(7.1.5)

für die Energien der M^+ -Ionen folgt:

Zust. von Ti^+	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
$^4F(3d^2(^3F)4s)$	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
$^4F(3d^3)$	0.107	0.13	0.14	0.12	0.19
$^2F(3d^2(^3F)4s)$	0.565	0.46	0.48	0.46	0.48
$^2D(3d^2(^1D)4s)$	1.056	1.11	1.16	1.11	1.19

(7.1.6)

Zust. von V^+	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
$^5D(3d^4)$	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
$^5F(3d^3(^4F)4s)$	0.337	0.35	0.34	0.36	0.30
$^3F(3d^3(^4F)4s)$	1.078	1.08	1.09	1.09	1.06
$^3P(3d^4)$	1.426	1.49	1.54	1.49	1.56
$^3H(3d^4)$	1.541	1.68	1.76	1.68	1.75

(7.1.7)

und für die wichtigen M^{2+} -Ionen folgt:

Zust. von Ti^{2+}	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
$^3F(3d^2)$	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
$^1D(3d^2)$	1.021	1.15	1.20	1.15	1.23
$^3P(3d^2)$	1.292	1.47	1.48	1.48	1.53
$^1G(3d^2)$	1.755	1.97	2.03	1.97	2.02
$^1S(3d^2)$	3.996	4.21	4.32	4.22	4.45

(7.1.8)

Zust. von V^{2+}	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
$^4F(3d^3)$	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
$^4P(3d^3)$	1.405	1.60	1.64	1.60	1.67
$^2G(3d^3)$	1.457	1.66	1.73	1.66	1.71
$^2P(3d^3)$	1.887	2.05	2.15	2.06	2.19

(7.1.9)

Außerdem enthält man die folgenden Ionisierungsenergien (IE's):

IE	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
$Ti(1^3F) \rightarrow Ti^+(1^4F)$	6.828	6.64	6.62	6.64	6.59
$Ti^+(1^4F) \rightarrow Ti^{2+}(1^3F)$	13.576	13.05	13.04	13.04	13.03

(7.1.10)

IE	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
$V(1^4F) \rightarrow V^+(1^5D)$	6.746	6.42	6.41	6.41	6.42
$V^+(1^5D) \rightarrow V^{2+}(1^4F)$	14.66	14.15	14.12	14.15	14.06

(7.1.11)

Die zweite Konfiguration heißt „**MCPR**“. Sie besitzt den selben aktiven Raum der MCSCF-Rechnung, wie „**MCR**“, aber der Referenzraum der MRCI enthält zusätzlich die 4p-Schale. Der aktive Raum für die MCSCF-Rechnungen in dieser Konfiguration lautet:

$A_{MCPR}(MCSCF)$	A_g	B_{3u}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}	A_u
core (1s,2s,2p)	2	1	1	0	1	0	0	0
inaktiv (3s,3p)	1	1	1	0	1	0	0	0
aktiv (3d,4s,4p,4d)	5	1	1	2	1	2	2	0

(7.1.12)

und der aktive Raum für die MRCI-Rechnungen lautet:

$A_{MCR}(MRCI)$	A_g	B_{3u}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}	A_u
core (1s,2s,2p,3s,3p)	3	2	2	0	2	0	0	0
inaktiv (-)	0	0	0	0	0	0	0	0
aktiv (3d,4s,4p)	3	1	1	1	1	1	1	0

(7.1.13)

Diese Konfiguration der **Molpro**-Input-Files führt auf folgende Ergebnisse für die Übergangsmetall-Atome (alle Werte in eV):

Zust. von Ti	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
$^3F(3d^24s^2)$	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
$^5F(3d^3(4F)4s)$	0.806	0.94	0.94	0.94	0.99
$^1D(3d^24s^2)$	0.872	0.97	1.01	0.97	1.03
$^3P(3d^24s^2)$	1.032	1.16	1.16	1.17	1.21

(7.1.14)

Zust. von V	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
${}^4F(3d^34s^2)$	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
${}^6D(3d^4({}^5D)4s)$	0.245	0.33	0.32	0.32	0.37
${}^4D(3d^4({}^5D)4s)$	1.026	1.12	1.14	1.11	1.19
${}^4P(3d^34s^2)$	1.165	1.35	1.37	1.35	1.40

(7.1.15)

für die Energien der M^+ -Ionen folgt:

Zust. von Ti^+	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
${}^4F(3d^2({}^3F)4s)$	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
${}^4F(3d^3)$	0.107	0.13	0.14	0.12	0.19
${}^2F(3d^2({}^3F)4s)$	0.565	0.45	0.47	0.45	0.47
${}^2D(3d^2({}^1D)4s)$	1.056	1.11	1.16	1.11	1.19

(7.1.16)

Zust. von V^+	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
${}^5D(3d^4)$	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
${}^5F(3d^3({}^4F)4s)$	0.337	0.35	0.33	0.36	0.29
${}^3F(3d^3({}^4F)4s)$	1.078	1.05	1.06	1.06	1.03
${}^3P(3d^4)$	1.426	1.48	1.54	1.49	1.56
${}^3H(3d^4)$	1.541	1.67	1.75	1.67	1.75

(7.1.17)

und für die wichtigen M^{2+} -Ionen folgt:

Zust. von Ti^{2+}	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
${}^3F(3d^2)$	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
${}^1D(3d^2)$	1.021	1.15	1.20	1.15	1.23
${}^3P(3d^2)$	1.292	1.47	1.48	1.48	1.53
${}^1G(3d^2)$	1.755	1.97	2.03	1.97	2.02
${}^1S(3d^2)$	3.996	4.21	4.32	4.22	4.45

(7.1.18)

Zust. von V^{2+}	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
${}^4F(3d^3)$	-0-	-0-	-0-	-0-	-0-
${}^4P(3d^3)$	1.405	1.60	1.64	1.60	1.67
${}^2G(3d^3)$	1.457	1.66	1.72	1.66	1.71
${}^2P(3d^3)$	1.887	2.05	2.15	2.06	2.19

(7.1.19)

Außerdem enthält man die folgenden Ionisierungsenergien (IE's):

IE	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
$Ti(1^3F) \rightarrow Ti^+(1^4F)$	6.828	6.70	6.67	6.70	5.66
$Ti^+(1^4F) \rightarrow Ti^{2+}(1^3F)$	13.576	13.05	13.04	13.05	14.02

(7.1.20)

IE	$E_{exp.}$	E_{VTZ}	E_{VDZ}	$E_{BAU-ANO}$	E_{WACHTF}
$V(1^4F) \rightarrow V^+(1^5D)$	6.746	6.55	6.54	6.54	6.54
$V^+(1^5D) \rightarrow V^{2+}(1^4F)$	14.66	14.15	14.12	14.16	14.07

(7.1.21)

Die Analyse dieser Werte ergibt die folgenden wichtigen Aussagen:

- Die ANO-Basis von Roos (VTZ) und Bauschlichers ANO-Basis sind ungefähr gleich genau, wobei hier die Roos-Basis etwas besser abschneidet.
- Der kleinere aktive Raum für die MRCI-Rechnung, ohne die 4p-Schale, liefert genauere Ergebnisse für die Atome M und die einfach positiv geladenen Ionen M^+ , obwohl er kleiner ist. Für die wichtigen M^{2+} -Ionen sind beide MRCI-Konfigurationen gleich ungenau - sie haben einen Fehler von bis zu $0.2eV$.
- Die Genauigkeit der elektronischen Übergänge ist höher als die der Ionisierungsenergien. Der Fehler der IE's liegt bei ungefähr $0.2eV$ für die erste Ionisierung und ungefähr $0.5eV$ für die zweite Ionisierung. Dieses Problem ist aber bekannt, da hier Energien von Wellenfunktionen verschiedener Elektronenzahl verglichen werden, was beim Molekül nicht geschieht.

Anhand dieser Erkenntnisse sieht man schon, daß die Hinzunahme der 4p-Schale in den aktiven MRCI-Referenz-Raum kaum eine Verbesserung der Ergebnisse liefert, aber den Rechenaufwand spürbar erhöht. Das selbe gilt auch für das Molekül! Bei der Frage nach dem richtigen Basissatz habe ich mich für die Basis (VTZ) von B. Roos entschieden, obwohl die ANO-Basis von Bauschlicher genauso gut ist. Die Entscheidung fällt jedoch zugunsten von VTZ, da es auch gute Basissätze des gleichen Typs für die Halogene gibt, was für die Bauschlicher-ANO-Basis **nicht** gilt. Neben den Rechnungen in der VTZ-Basis wurde auch noch die VDZ-Basis benutzt, um die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Basis einschätzen zu können.

Zu diesen Rechnungen soll noch gesagt werden, daß es hier nicht darum geht, die Energien der Atome und Ionen möglichst genau zu rechnen, sondern die zu erwartende Genauigkeit bei Verwendung der jeweiligen Konfiguration der MCSCF- und MRCI-Rechnungen zu bestimmen. Rechnet man mit größeren aktiven Räumen in der MRCI, so kann man für die elektronischen Übergänge der Atome und Ionen eine durchschnittliche Genauigkeit von $0.1eV$ und besser erreichen. Wie oben schon bemerkt, lohnt sich eine Hinzunahme der 4p-Schale zum obigen Referenzraum der MRCI nicht, solange die 3p-Schale eingefroren ist, denn sie braucht zumindest diese Schale zum „korrelieren“. Aus dem selben Grund macht es Sinn, die 3s-Schale vom core-Status in den inaktiv-Status zu erheben, damit sie mit der aktiven 4s-Schale „korrelieren“ kann. Erst wenn diese Erweiterung des Referenzraumes der MRCI geschehen ist, könnte sich die Hinzunahme einer weiteren d-Schale (4d) lohnen, aber die Effekte von 3s und 3p sind wichtiger. Der aktive Raum mit inaktiver 3s- und 3p-Schale wurde für die Übergangsmetall-Atome und -Ionen ausprobiert und erhöht die Genauigkeit der atomaren Übergangsenergien und Ionisierungsenergien von $0.2eV$ auf $0.1eV$ und besser! Es war jedoch nicht möglich, diese Zahl an inaktiven und aktiven Schalen auch für das M-Atom im Molekül zu übernehmen, da dort auch die Halogene mit einbezogen werden müssen und ihrerseits inaktive und aktive Schalen brauchen.

7.1.2 Der Basissatz für die Halogene

Auch der Basissatz für die Halogene wurde ausführlich geprüft, aber die Details dazu will ich hier nicht angeben. Wie bereits erwähnt, haben die beiden Basissätze VTZ und VDZ von Roos den Vorteil, daß sie auch für die Halogene erhältlich sind. Bei der Überprüfung der Basen der Halogene macht es jedoch keinen Sinn, elektronische Übergangsenergien zu berechnen, da diese sehr hoch liegen und für die ersten Terme des MX_2 -Moleküls keine Rolle spielen. Der erste angeregte Zustand des Fluor-Atoms liegt 12.7eV über dem Grundzustand und bei Chlor sind es rund 9eV. Der höchste hier berechnete Term des MX_2 -Moleküls liegt aber weniger als 4eV über dem Grundzustand, so daß der Einfluß von elektronischen Übergängen in den Halogen-Atomen auf diese Molekülzustände sehr gering ist und weit unterhalb der Genauigkeitsgrenze von wahrscheinlich 0.2eV liegt. Hier war es wichtiger, die chemische Bindung des Halogens zu überprüfen. Dazu wurden einige Eigenschaften der Fluor- und Chlor-Moleküle betrachtet, wie deren Dissoziationsenergie, Bindungslänge und Vibrationsfrequenz. Außerdem wurde die Elektronen-Affinität (EA) von Fluor und Chlor mit der jeweiligen Basis berechnet.

Die Rechnungen sollen auch hier mit experimentellen Daten verglichen werden, um die Genauigkeit der späteren Rechnungen einschätzen zu können. Bei der Konfiguration der MCSCF- und MRCI-Rechnungen wurden zwei Konfigurationen betrachtet, nämlich eine („mini“), bei der nur Atom-Schalen mit einbezogen wurden, die auch in den späteren MX_2 -Rechnungen mit einbezogen werden können und eine Konfiguration („sp“) bei der zusätzlich zu den besetzten Schalen noch eine s- und eine p-Schale hinzugenommen wurde. Die inaktiven Schalen sind 1s, 2s und 2p bei Chlor und 1s bei Fluor. Die Input-Schreibweise erhält man auch hier durch die Aufspaltung der atomaren Schalen in die D_{2h} -Darstellungen laut 3.5.1, wie in 7.1.1.

So erhält man die folgenden EA's für die beiden Basen VTZ und VDZ von Roos und Verwendung der beiden Konfigurationen „mini“ und „sp“ (alle Werte in eV):

Atom	$\text{IE}_{exp.}$	IE_{VTZ}^{mini}	IE_{VTZ}^{sp}	IE_{VDZ}^{mini}	IE_{VDZ}^{sp}
Fluor	3.40	2.98	3.28	2.94	3.21
Chlor	3.61	3.32	3.28	3.27	3.24

(7.1.22)

Die experimentellen Daten stammen aus der Sammlung [43]. Die Abweichung von den experimentellen Daten ist insbesondere für die minimalen Referenzräume recht groß. Diese Ungenauigkeit überträgt sich jedoch nicht direkt auf die Rechnungen der Moleküle, denn bei den EA's werden Systeme mit verschiedener Elektronenzahl miteinander verglichen und außerdem ist die Betrachtung negativer Ionen (Anionen) mit MRCI besonders schwierig. Die CI-Methode konvergiert für diese Systeme ganz besonders langsam und die Beschreibung des sehr diffusen Orbitals, in dem sich das zusätzliche Elektron bewegt, ist besonders problema-

tisch. Die Gründe dafür können in dem sehr interessanten Übersichtsartikel [44] nachgelesen werden. Das Problem ist umso größer, je weniger Schalen in den Referenzraum einbezogen werden, was der Grund für den besonders schlechten EA-Wert von Fluor ist. Mir wurde versichert, daß die Werte aus 7.1.22 für das verwendete Programm und die angewandte Methode sogar noch „erstaunlich gut“ sind! Die Ungenauigkeiten der EA's können also nicht auf die Molekülrechnungen übertragen werden.

Anstatt der Betrachtung der EA's macht es eher Sinn, die Moleküle F_2 und Cl_2 zu betrachten. Welche Schalen wie beitragen, findet man anhand der SALC's aus 5.1.2 heraus. Die alleinige Verwendung der besetzten Schalen in der MCSCF- und MRCI-Methode führt auf die Konfiguration:

$$\begin{array}{l|cccccccc}
 A_{mini}^{F_2}(MCSCF + MRCI) & A_g & B_{3u} & B_{2u} & B_{1g} & B_{1u} & B_{2g} & B_{3g} & A_u \\
 \hline
 \text{core (-)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \text{inaktiv (1s)} & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 \text{aktiv (2s,2p)} & 2 & 1 & 1 & 0 & 2 & 1 & 1 & 0
 \end{array} \tag{7.1.23}$$

für das Fluormolekül F_2 und:

$$\begin{array}{l|cccccccc}
 A_{mini}^{Cl_2}(MCSCF + MRCI) & A_g & B_{3u} & B_{2u} & B_{1g} & B_{1u} & B_{2g} & B_{3g} & A_u \\
 \hline
 \text{core (-)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \text{inaktiv (1s,2s,2p)} & 3 & 1 & 1 & 0 & 3 & 1 & 1 & 0 \\
 \text{aktiv (3s,3p)} & 2 & 1 & 1 & 0 & 2 & 1 & 1 & 0
 \end{array} \tag{7.1.24}$$

für das Chlormolekül Cl_2 . Für beide Moleküle werden folgende Größen berechnet:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Gleichgewichts-Bindungslänge} & : R \\
 \text{Vibrationsfrequenz} & : \nu \\
 \text{Dissoziationsenergie} & : D
 \end{array}$$

Aus dieser Konfiguration erhält man für das Fluor-Molekül:

$$\begin{array}{c|ccc}
 \text{Größe} & \text{Experiment} & \text{Num. (VTZ)} & \text{Num. (VDZ)} \\
 \hline
 R & 1.411\text{\AA} & 1.42\text{\AA} & 1.44\text{\AA} \\
 \nu & 916.6\text{cm}^{-1} & 892\text{cm}^{-1} & 847\text{cm}^{-1} \\
 D & 1.6\text{eV} & 1.4\text{eV} & 1.3\text{eV}
 \end{array} \tag{7.1.25}$$

und für das Chlor-Molekül:

$$\begin{array}{c|ccc}
 \text{Größe} & \text{Experiment} & \text{Num. (VTZ)} & \text{Num. (VDZ)} \\
 \hline
 R & 1.987\text{\AA} & 2.01\text{\AA} & 2.04\text{\AA} \\
 \nu & 559.7\text{cm}^{-1} & 548\text{cm}^{-1} & 516\text{cm}^{-1} \\
 D & 2.5\text{eV} & 2.4\text{eV} & 2.1\text{eV}
 \end{array} \tag{7.1.26}$$

Man erkennt, daß das Chlor-Molekül, bis auf die Bindungslänge, genauer beschrieben wird, als das Fluor-Molekül. Das liegt daran, daß der minimale Referenzraum von Chlor mehr als eine p-Schale enthält, während das bei Fluor nicht der Fall ist. Bei Fluor fehlt sozusagen eine Schale im Referenzraum zum „korrelieren“. Die experimentellen Daten stammen wieder vom **National Institute of Technology** (NIST) der USA. Die korrekte Referenz zum Fluormolekül ist [45] und die Referenz zu den Daten des Chlormoleküls ist [46]. Man sieht, daß das jeweilige X_2 -Molekül besser beschrieben wurde, als die Werte der Elektronen-Affinitäten aus (7.1.22) vermuten lassen würden. Sogar die für MRCI-Rechnungen besonders problematische Dissoziationsenergie wird hier noch recht gut beschrieben. Das wird im Fall des Moleküls jedoch nicht mehr so sein.

7.1.3 Das Problem der Genauigkeit

Wie schon erwähnt, existieren so gut wie keine experimentellen Daten für diese MX_2 -Moleküle. Über die Genauigkeit der hier berechneten Ergebnisse kann eigentlich nur spekuliert werden. Natürlich kann man die in Abschnitt 7.1.1 und 7.1.2 erhaltenen Abweichungen nicht einfach als Fehler der MX_2 -Rechnungen annehmen. Doch in allen Rechnungen zu den MX_2 -Molekülen war immer eine gewisse Instabilität der Werte vorhanden, die bei kleinen Veränderungen der numerischen Konfiguration von **Molpro** sichtbar wurde. Rechnet man zum Beispiel mehrere angeregte Zustände in einer Rechnung, so variieren die erhaltenen Energien je nach Anzahl der Zustände trotz Erreichen des Fixpunktes der Iteration! Es macht zum Beispiel einen Unterschied, ob die Terme $1^3\Pi_g$ und $2^3\Pi_g$ allein oder zusammen mit $1^3\Phi_g$ berechnet werden. Die Veränderungen der Energie-Abstände der Zustände bei Variation ihrer Anzahl ist bekannt und normalerweise vernachlässigbar, doch hier ist es anders. Die Veränderung selbst kommt daher, daß die Dichte-Matrizen dieser Zustände zu einer gemeinsamen Dichte-Matrix gemittelt werden. Nahezu jeder Versuch einen einzelnen Zustand getrennt zu optimieren, indem Gewichtungsfaktoren verwendet werden, scheitert, da die Zustände in diesen Molekülen energetisch zu dicht liegen und meistens während der Iteration die Reihenfolge tauschen. Dieses Problem ist in der Literatur als **Root-Flipping-Problem** bekannt und kann einfach nicht in den Griff bekommen werden. Diese Schwankungen erreichen beim Molekül eine Abweichung von bis zu 0.1eV, was im Vergleich zu den Atom-Rechnungen 10mal so groß ist! Hier führt diese Ungenauigkeit dazu, daß zum Beispiel bei VF_2 der Grundzustand nicht klar ermittelt werden kann, was sehr ärgerlich ist. Im Laufe der **Jahre**, in denen ich am MX_2 -Problem arbeitete, wurden immer wieder versucht, diese Schwankungen zu reduzieren oder zu entscheiden, welche Konfiguration die richtige ist - vergebens. Die numerische Behandlung von TiF_2 , $TiCl_2$, VF_2 und VCl_2 kann im Rahmen der hier verwendeten Methoden nicht genauer realisiert werden. Entscheidet man sich einfach für eine feste Konfiguration der Rechnung, so bemerkt man diese Probleme gar nicht. Die gewissenhafte Betrachtung der

Rechnungen konnte keine Lösung des Problems liefern, sondern machte nur die vorhandenen Probleme deutlich.

Man definiert die sogenannte **chemische Genauigkeit** als 1 kcal/mol (siehe [28]), was 0.05eV entspricht. Diese Genauigkeit wurde hier **wahrscheinlich nicht** erreicht! Nach den hier gemachten Erfahrungen mit den oben erwähnten Schwankungen in den Ergebnissen könnte man von einem Fehler von ungefähr 0.1eV ausgehen. Um diesen Wert schwanken die Ergebnisse, wenn die Konfigurationen der Rechnungen so verändert werden, daß eigentlich das selbe Ergebnis erhalten werden sollte. Nun wurden die Übergangsmetall-Atome isoliert mit der selben Molpro-Konfiguration wie im Molekül berechnet, was eine Abweichung der Ergebnisse um höchstens 0.2eV von den experimentellen Werten (für elektronische Übergänge) ergab. Dieses Ergebnis deutet somit eine noch höhere Ungenauigkeit als die 0.1eV an. Der Fehler der folgenden Übergangsennergien wird somit als zwischen 0.1eV und 0.2eV angenommen.

Der Fehler der elektronischen Energien der MX_2 -Moleküle wird zwischen 0.1 und 0.2eV angenommen!

Aus diesem Grunde macht es auch **keinen Sinn**, den Einfluß der **Spin-Bahn-Kopplung** einzubeziehen. Die größte durch Spin-Bahn-Kopplung bewirkte Aufspaltung der Term-Energien der beiden Atome liegt laut den Daten von NIST [42] bei 0.072eV für den Grundzustand 4F des Vanadium-Ions V^{2+} . Da im Molekül keine stärkere Spin-Bahn-Kopplung zu erwarten ist, liegt diese klar unterhalb der Genauigkeit der numerischen Daten!

Der Schlüssel zur Verbesserung der Genauigkeit liegt in der Verwendung eines größeren Referenzraumes für die MRCI-Rechnungen. Die sogenannte „chemische Genauigkeit“ von 0.05eV kann mit **Molpro** in seiner Standard-Ausführung **nicht** erreicht werden. Die in **Molpro** verwendete MCSCF-Routine ist für dieses Problem sehr wohl ausreichend, denn sie kann bis zu 16 aktive Orbitale bearbeiten. Die MRCI-Routine reicht jedoch nicht aus, um das Problem ausreichend zu beschreiben, denn die MRCI-Routine in **Molpro** kann maximal 16 inaktive plus aktive Orbitale im Referenzraum behandeln, was hier zuwenig ist. Es wurden unzählige Anstrengungen unternommen, um dieses Problem irgendwie zu lösen. Doch es reicht nicht aus, die Molpro-MRCI-Routine für größere Mengen von internen Orbitalen zu übersetzen, denn dann explodiert die Rechenzeit förmlich. Versucht man eine **Referenzselektion**, die nur die wichtigen Referenzen ausführlich berücksichtigt, so führt das zu unakzeptabel schlechten Symmetrie-Eigenschaften der erhaltenen Energien und somit zu einer Verschlechterung der Genauigkeit. Bei nahezu jedem Versuch einer **Referenzselektion** erfüllten die MRCI-Energien fast keine Symmetrie-Entartungen mehr! Sicherlich wäre die **Referenzselektion** eine aussichtsreiche Methode, aber sie könnte nur in einem MRCI-Programm implementiert werden, welches eine sehr gut funktionierende Behandlung der Symmetrie- und Äquivalenz-Forderungen enthält. Das MRCI-Programm müßte eine der in Abschnitt 6.5 beschriebenen Methoden unterstützen, was bei **Molpro**

nicht der Fall ist. Die **numerisch effiziente** Implementation von Symmetrie- und Äquivalenz-Forderungen in ein MRCI-Programm ist extrem schwierig - auch das ansonsten gut durchdachte **Molpro**-Paket enthält keine dieser Fähigkeiten für die MRCI. Der Grund dafür liegt darin, daß durch solche Maßnahmen die Rechenzeit und Komplexität des Programmes stark erhöht wird. Bei einer Referenzselektion muß das MRCI-Programm mindestens die Fähigkeit besitzen die Referenzen symmetrie-adaptiert zu selektieren. Das allein reicht jedoch nicht aus, denn bei der Bildung der Anregungen wird die Symmetrie wieder gebrochen, wenn keine der Methoden aus 6.5 implementiert sind. Aus diesem Grund ist auch eine manuelle Angabe der Referenzen ohne Unterstützung der Symmetrie durch das Programm zum Scheitern verurteilt. Alles in allem sind die vorhandenen Methoden **nur bedingt geeignet**, um solche Moleküle zu berechnen. Sie gehören aber zu den besten, die zur Zeit zur Verfügung stehen.

7.2 Die Konfigurationen der MX_2 -Rechnungen

Bei der Betrachtung der Moleküle wurde Wert darauf gelegt, daß alle Moleküle weitgehend gleich behandelt werden. Das soll heißen, daß die Referenzräume der MCSCF- und MRCI-Rechnungen möglichst identisch sein sollen. Die Rechnungen der MX_2 -Moleküle können in 4 Kategorien eingeteilt werden:

- i) Betrachtung des symmetrischen MX_2 -Moleküls bei variierender Bindungslänge entsprechend der symmetrischen Schwingung eines linearen MX_2 -Moleküls.
- ii) Betrachtung des antisymmetrisch gestauchten MX_2 -Moleküls entsprechend seiner antisymmetrischen Normalmode.
- iii) Betrachtung des gebogenen MX_2 -Moleküls entsprechend einer seiner Biegeschwingungen.
- iv) Ausführliche Betrachtung des MX_2 -Moleküls in der Grundzustandssymmetrie.

Diese Vorgehensweise ist vernünftig, da in den ersten 3 Schritten herausgefunden wird, welche Grundzustandssymmetrie das Molekül hat, indem die lineare Form entsprechend der fundamentalen Schwingungen aus Abschnitt 5.2 verändert wird. Hätte das Molekül eine andere Grundzustandsgeometrie, als die lineare, so könnte diese so ermittelt werden. Da sich alle Moleküle als linear herausgestellt haben, enthalten die Daten der ersten drei Schritte die Potential-Kurven für die fundamentalen Schwingungen des MX_2 -Moleküls, die dann laut den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2 auf die Vibrations-Frequenzen des schwach ausgelenkten Systems führen. Wie sich die Geometrie entsprechend dieser Normalmoden verändert, ist in den Abbildungen 5.12, 5.13 und 5.14 skizziert, wobei von den beiden entarteten Biegeschwingungen nur die in der xz -Ebene ablaufende in Schritt iii) betrachtet wird. Weiterhin wird aus der symmetrischen Potentialkurve des ersten Schrittes die Dissoziationsenergie des Moleküls bestimmt und auch die sogenannten **vertikalen Energien**, welche die Differenzen der Minima der einzelnen Zustände bei verschiedenen Bindungslängen sind. Ist die Grundzustandssymmetrie bekannt, wird in Schritt 4 eine ausführliche Rechnung gemacht, bei der möglichst viele Zustände berechnet werden. Nun soll ein Teil der Konfiguration der **Molpro**-Programme in den einzelnen Schritten angegeben werden, wobei die Zahl der berechneten Zustände je nach Molekül variiert. Die Konfigurationen der Multi-Referenzmethoden MCSCF und MRCI werden entsprechend 6.7 über die Angabe der core-, inaktive- und active-Orbitale festgelegt.

7.2.1 Die Konfiguration der Rechnungen für Schritt i)

Die Rechnungen zum vollsymmetrischen MX_2 -Molekül sind die Wichtigsten und Langwierigsten. Es werden die elektronischen Energien des Moleküls bei Variation des Bindungsabstands entsprechend der symmetrischen Normalschwingung (siehe Abbildung 5.12) des Moleküls berechnet. Zur Berechnung der Energien müssen die Konfigurationen der Rechenmethoden, also die aktiven Räume der Multireferenzmethoden MCSCF und MRCI, angegeben werden. Die Konfiguration der Rechnungen gibt an, welchen Status (core, inaktiv, aktiv, virtuell) die Orbitale der jeweiligen Atom-Schalen in den Multireferenzrechnungen haben. Das Molekül kann als aus dem M-Atom und dem X_2 -Molekül zusammengesetzt angesehen werden, wobei die entarteten atomaren Orbitale dieser Molekülteile entsprechend Abschnitt 5.1.1 und 5.1.2 zu SALC's aufgespalten und eventuell linearkombiniert werden müssen, bevor sie in die Molekülorbitale eingehen.

Im Falle der **Difluoride** werden die atomaren Schalen entsprechend zweier alternativer MCSCF-Konfigurationen („MC“ und „MCR“) und einer MRCI-Konfiguration eingesetzt. Bei den MCSCF-Konfigurationen ist zu beachten, daß nicht mehr als 16 aktive Orbitale im Referenzraum der MCSCF-Routine von **Molpro** vorkommen dürfen, was für beide Konfigurationen erfüllt ist. Die beiden **MCSCF-Konfigurationen** für die **Difluoride** lauten:

Molekülteil: Schale	Orbs. in $D_{\infty h}$	MCR-Status	MC-Status
$M : 1s$	σ_g^+	core	core
$M : 2s$	σ_g^+	core	core
$M : 2p$	$\sigma_u^+ \oplus \pi_u$	core	core
$M : 3s$	σ_g^+	inaktiv	inaktiv
$M : 3p$	$\sigma_u^+ \oplus \pi_u$	inaktiv	inaktiv
$M : 3d$	$\sigma_g^+ \oplus \pi_g \oplus \delta_g$	aktiv	aktiv
$M : 4s$	σ_g^+	aktiv	aktiv
$M : 4p$	$\sigma_u^+ \oplus \pi_u$	aktiv	aktiv
$M : 4d$	$\sigma_g^+ \oplus \pi_g \oplus \delta_g$	aktiv	virtuell
$F_2 : 1s$	$\sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+$	core	core
$F_2 : 2s$	$\sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+$	inaktiv	inaktiv
$F_2 : 2p$	$\sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+ \oplus \pi_u \oplus \pi_g$	inaktiv	inaktiv

wobei alle höheren Schalen virtuell, also weder im Referenzraum der MCSCF, als auch der MRCI vorhanden sind. Die Konfiguration „MCR“ enthält dabei 14 und „MC“ nur 9 aktive Orbitale. Summiert man die obigen Orbitale zusammen, so

lauten die beiden verwendeten **MCSCF-Konfigurationen**:

$$\begin{array}{ll}
 \text{MCR:} & \text{core: } 3 \times \sigma_g^+ \oplus 2 \times \sigma_u^+ \oplus 1 \times \pi_u \\
 & \text{inaktiv: } 3 \times \sigma_g^+ \oplus 3 \times \sigma_u^+ \oplus 2 \times \pi_u \oplus 1 \times \pi_g \\
 & \text{aktiv: } 3 \times \sigma_g^+ \oplus 1 \times \sigma_u^+ \oplus 1 \times \pi_u \oplus 2 \times \pi_g \oplus 2 \times \delta_g \\
 \hline
 \text{MC:} & \text{core: } 3 \times \sigma_g^+ \oplus 2 \times \sigma_u^+ \oplus 1 \times \pi_u \\
 & \text{inaktiv: } 3 \times \sigma_g^+ \oplus 3 \times \sigma_u^+ \oplus 2 \times \pi_u \oplus 1 \times \pi_g \\
 & \text{aktiv: } 2 \times \sigma_g^+ \oplus 1 \times \sigma_u^+ \oplus 1 \times \pi_u \oplus 1 \times \pi_g \oplus 1 \times \delta_g
 \end{array} \quad (7.2.2)$$

An MRCI-Konfigurationen wird in beiden Fällen die gleiche verwendet, denn hier dürfen insgesamt nicht mehr als 16 inaktive **und** aktive Orbitale im Referenzraum vorkommen, was die Möglichkeiten (zu) sehr einschränkt. Man beachte, daß bei der MRCI auch die inaktiven Orbitale angeregt werden, auch wenn sie im Referenzraum immer geschlossen sind. Dieses Problem läßt sich jedoch, wie schon in Abschnitt 7.1.3 besprochen, nicht so einfach lösen. Die Übersetzung des **Molpro**-Quellcodes für größere Referenzräume der MRCI-Routine bringt nicht die erhoffte Lösung des Problems, da die Rechenzeit stark ansteigt und eine Referenzselektion die Symmetrieentartungen und damit die Genauigkeit noch weiter verschlechtert. Der folgende MRCI-Referenzraum ist der bestmögliche Kompromiß, der gefunden werden konnte:

Molekülteil: Schale	Orbs. in $D_{\infty h}$	MRCI-Status
$M : 1s$	σ_g^+	core
$M : 2s$	σ_g^+	core
$M : 2p$	$\sigma_u^+ \oplus \pi_u$	core
$M : 3s$	σ_g^+	core
$M : 3p$	$\sigma_u^+ \oplus \pi_u$	core
$M : 3d$	$\sigma_g^+ \oplus \pi_g \oplus \delta_g$	aktiv
$M : 4s$	σ_g^+	aktiv
$M : 4p$	$\sigma_u^+ \oplus \pi_u$	virtuell
$M : 4d$	$\sigma_g^+ \oplus \pi_g \oplus \delta_g$	virtuell
$F_2 : 1s$	$\sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+$	core
$F_2 : 2s$	$\sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+$	inaktiv
$F_2 : 2p$	$\sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+ \oplus \pi_u \oplus \pi_g$	inaktiv

Insgesamt lautet die **MRCI-Konfiguration**:

$$\begin{array}{ll}
 \text{MCR} + \text{MC:} & \text{core: } 4 \times \sigma_g^+ \oplus 3 \times \sigma_u^+ \oplus 2 \times \pi_u \\
 & \text{inaktiv: } 2 \times \sigma_g^+ \oplus 2 \times \sigma_u^+ \oplus 1 \times \pi_u \oplus 1 \times \pi_g \\
 & \text{aktiv: } 2 \times \sigma_g^+ \oplus 1 \times \pi_g \oplus 1 \times \delta_g
 \end{array} \quad (7.2.4)$$

mit 14 inaktiven und aktiven Orbitalen, was nah an der Grenze der einfachen **Molpro**-Version ist. Man beachte, daß im Gegensatz zu den inaktiven Orbitalen in den MCSCF-Konfigurationen hier die 3s- und 3p-Schale eingefroren werden mußte. Es wäre sicherlich eine bessere Genauigkeit erreicht worden, wenn die MRCI den Referenzraum der MCSCF in der Konfiguration “MC,, (7.2.1) hätte, also mit inaktiven Schalen 3s, 3p anstatt core und der aktiven 4p-Schale. Die 4p-Schale allein bringt nämlich keine Verbesserung, solange die 3p-Schale nicht inaktiv gesetzt wird, was aber zu einer enormen Steigerung der Menge der Determinanten in der MRCI-Wellenfunktion führt (siehe Abschnitt 7.1.3). Eine weitere Erhöhung der Genauigkeit erhielte man dann durch Hinzunahme einer weiteren aktiven d-Schale und letztlich durch Erweiterung des aktiven Raumes mit weiteren Orbitalen, die zu den beiden Halogenen gehören (π_u), wobei man natürlich nicht klar sagen kann, zu welchem Teil des Moleküls die zusätzlichen aktiven Orbitale am meisten beitragen werden. Doch all diese Überlegungen sind nicht realisierbar, da weder die Fähigkeiten der vorhandenen Programme noch die benötigte Rechenleistung vorhanden sind (siehe Abschnitt 7.1.3).

Da die verwendeten Programme höchstens D_{2h} -Symmetrie unterstützen, können nur die in den $D_{\infty h}$ -Konfigurationen enthaltenen D_{2h} -Darstellungen im Programm angegeben werden, wobei genau zu beachten ist, daß die jeweilige Anzahl an a_g -Orbitalen auch wirklich zur δ_g -Darstellung gehört, denn in der Symmetriegruppe D_{2h} können σ_g^+ -Orbitale nicht von den ersten Komponenten der δ_g -Orbitale unterschieden werden (siehe Abschnitt 3.5.4)! Die beiden Konfigurationen zur Behandlung der **Difluoride** lauten:

$A_{MC}^{MF_2}(MCSCF)$	A_g	B_{3u}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	
core (M1s2s2pF ₂ 1s)	3	1	1	0	2	0	0	0	(7.2.5)
inaktiv (M3s3pF ₂ 2s2p)	3	2	2	0	3	1	1	0	
aktiv (M3d,4s,4p)	3	1	1	1	1	1	1	0	

$A_{MCR}^{MF_2}(MCSCF)$	A_g	B_{3u}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	
core (M1s2s2pF ₂ 1s)	3	1	1	0	2	0	0	0	(7.2.6)
inaktiv (M3s3pF ₂ 2s2p)	3	2	2	0	3	1	1	0	
aktiv (M3d,4s,4p,4d)	5	1	1	2	1	2	2	0	

$A_{MC+MCR}^{MF_2}(MRCI)$	A_g	B_{3u}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	
core (M1s2s2p3s3pF ₂ 1s)	4	2	2	0	3	0	0	0	(7.2.7)
inaktiv (F ₂ 2s2p)	2	1	1	0	2	1	1	0	
aktiv (M3d,4s)	3	0	0	1	0	1	1	0	

Die **Dichloride** werden analog behandelt, nur daß sich der Halogen-core von 1s auf 1s,2s,2p vergrößert.

M.-Teil: Schale	Orbs. in $D_{\infty h}$	MCSCF-MCR	MCSCF-MC	MRCI
$M : 1s$	σ_g^+	core	core	core
$M : 2s$	σ_g^+	core	core	core
$M : 2p$	$\sigma_u^+ \oplus \pi_u$	core	core	core
$M : 3s$	σ_g^+	inaktiv	inaktiv	core
$M : 3p$	$\sigma_u^+ \oplus \pi_u$	inaktiv	inaktiv	core
$M : 3d$	$\sigma_g^+ \oplus \pi_g \oplus \delta_g$	aktiv	aktiv	aktiv
$M : 4s$	σ_g^+	aktiv	aktiv	aktiv
$M : 4p$	$\sigma_u^+ \oplus \pi_u$	aktiv	aktiv	virtuell
$M : 4d$	$\sigma_g^+ \oplus \pi_g \oplus \delta_g$	aktiv	virtuell	virtuell
$Cl_2 : 1s$	$\sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+$	core	core	core
$Cl_2 : 2s$	$\sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+$	core	core	core
$Cl_2 : 2p$	$\sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+ \oplus \pi_u \oplus \pi_g$	core	core	core
$Cl_2 : 3s$	$\sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+$	inaktiv	inaktiv	inaktiv
$Cl_2 : 3p$	$\sigma_g^+ \oplus \sigma_u^+ \oplus \pi_u \oplus \pi_g$	inaktiv	inaktiv	inaktiv

(7.2.8)

Diese beiden Konfigurationen lauten dann insgesamt:

MCSCF-MCR:	core:	$5 \times \sigma_g^+ \oplus 4 \times \sigma_u^+ \oplus 2 \times \pi_u \oplus 1 \times \pi_g$
	inaktiv:	$3 \times \sigma_g^+ \oplus 3 \times \sigma_u^+ \oplus 2 \times \pi_u \oplus 1 \times \pi_g$
	aktiv:	$3 \times \sigma_g^+ \oplus 1 \times \sigma_u^+ \oplus 1 \times \pi_u \oplus 2 \times \pi_g \oplus 2 \times \delta_g$
MCSCF-MC:	core:	$5 \times \sigma_g^+ \oplus 4 \times \sigma_u^+ \oplus 2 \times \pi_u \oplus 1 \times \pi_g$
	inaktiv:	$3 \times \sigma_g^+ \oplus 3 \times \sigma_u^+ \oplus 2 \times \pi_u \oplus 1 \times \pi_g$
	aktiv:	$2 \times \sigma_g^+ \oplus 1 \times \sigma_u^+ \oplus 1 \times \pi_u \oplus 1 \times \pi_g \oplus 1 \times \delta_g$
MRCI:	core:	$6 \times \sigma_g^+ \oplus 5 \times \sigma_u^+ \oplus 3 \times \pi_u \oplus 1 \times \pi_g$
	inaktiv:	$2 \times \sigma_g^+ \oplus 2 \times \sigma_u^+ \oplus 1 \times \pi_u \oplus 1 \times \pi_g$
	aktiv:	$2 \times \sigma_g^+ \oplus 1 \times \sigma_u^+ \oplus 1 \times \pi_u \oplus 1 \times \pi_g \oplus 1 \times \delta_g$

(7.2.9)

In D_{2h} -Symmetrie lauten die beiden Konfigurationen für die **Dichloride**:

$A_{MC}^{MCl_2}(MCSCF)$	A_g	B_{3u}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}	A_u
core (M1s2s2pCl ₂ 1s2s2p)	5	2	2	0	4	1	1	0
inaktiv (M3s3pCl ₂ 3s3p)	3	2	2	0	3	1	1	0
aktiv (M3d,4s,4p)	3	1	1	1	1	1	1	0

(7.2.10)

$A_{MCR}^{MCl_2}(MCSCF)$	A_g	B_{3u}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	(7.2.11)
core (M1s2s2pCl ₂ 1s2s2p)	5	2	2	0	4	1	1	0	
inaktiv (M3s3pCl ₂ 3s3p)	3	2	2	0	3	1	1	0	
aktiv (M3d,4s,4p,4d)	5	1	1	2	1	2	2	0	

$A_{MC+MCR}^{MCl_2}(MRCI)$	A_g	B_{3u}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	(7.2.12)
core (M1s2s2p3s3pCl ₂ 1s2s2p)	6	3	3	0	5	1	1	0	
inaktiv (Cl ₂ 3s3p)	2	1	1	0	2	1	1	0	
aktiv (M3d,4s)	3	0	0	1	0	1	1	0	

Die beiden Konfigurationen „MC“ und „MCR“ wurden verwendet, um alle symmetrischen Potentialkurven zu berechnen. Die Konfiguration „MC“ arbeitet sehr zuverlässig, aber „MCR“ sollte etwas genauer sein, wie man in 7.1.1 gesehen hat. Das Problem dieser Konfiguration sind jedoch die Symmetrie-Kontaminationen, da sich die beiden Dichtematrizen der MCSCF und MRCI in dieser Konfiguration stärker unterscheiden, als in „MC“. Aus diesem Grunde konnten die „MCR“-Ergebnisse nicht immer verwendet werden. Es war bereits ein großes Problem, überhaupt irgendeine Konfiguration zu finden, die funktioniert!

7.2.2 Die Konfiguration der Rechnungen für Schritt ii)

Bei der Berechnung des antisymmetrisch-gestauchten Moleküls wurden die gleichen Konfigurationen (7.2.1) und (7.2.3) für die Difluoride und (7.2.8) für die Dichloride verwendet, nur daß nun das Molekül kein Inversionszentrum mehr hat und die Molekül-SALC's hier anders als in Abschnitt 5.1 gebildet werden müßten. Die Molekülsymmetrie sinkt von $D_{\infty h}$ auf $C_{\infty v}$. Bei dieser Symmetrie-Reduktion spalten die irreduziblen Darstellungen von $D_{\infty h}$ in $C_{\infty v}$ -Darstellungen auf, was in Abschnitt 3.5.3 beschrieben wurde. Bei gleichem Status (7.2.1) und (7.2.3) der atomaren Schalen in dieser Rechnung lauten die Konfigurationen für die **Difluoride** nun:

MCSCF-MCR:	core:	$5 \times \sigma^+ \oplus 1 \times \pi$		(7.2.13)
	inaktiv:	$6 \times \sigma^+ \oplus 3 \times \pi$		
	aktiv:	$4 \times \sigma^+ \oplus 3 \times \pi \oplus 2 \times \delta$		
MCSCF-MC:	core:	$5 \times \sigma^+ \oplus 1 \times \pi$		
	inaktiv:	$6 \times \sigma^+ \oplus 3 \times \pi$		
	aktiv:	$3 \times \sigma^+ \oplus 2 \times \pi \oplus 1 \times \delta$		
MRCI:	core:	$7 \times \sigma^+ \oplus 2 \times \pi$		
	inaktiv:	$4 \times \sigma^+ \oplus 2 \times \pi$		
	aktiv:	$2 \times \sigma^+ \oplus 1 \times \pi \oplus 1 \times \delta$		

Man erkennt, daß der Paritätsindex wegfällt und kein Unterschied zwischen geraden und ungeraden Darstellungen mehr vorhanden ist. In den Rechnungen mußte die abelsche Untergruppe C_{2v} zur Behandlung des gestauchten MX_2 -Moleküls der Symmetrie $C_{\infty v}$ benutzt werden. Dazu verteilt man die $C_{\infty v}$ -Orbitale laut Abschnitt 3.5.3 in die irreduziblen C_{2v} -Darstellungen. Die beiden Konfigurationen (7.2.13) für die Difluoride schreiben sich dann als:

$$\begin{array}{c|cccc}
 A_{MC}^{MF_2}(MCSCF) & A_1 & B_1 & B_2 & A_2 \\
 \hline
 \text{core (M1s2s2pF}_2\text{1s)} & 5 & 1 & 1 & 0 \\
 \text{inaktiv (M3s3pF}_2\text{2s2p)} & 6 & 3 & 3 & 0 \\
 \text{aktiv (M3d,4s,4p)} & 4 & 2 & 2 & 1
 \end{array} \quad (7.2.14)$$

$$\begin{array}{c|cccc}
 A_{MCR}^{MF_2}(MCSCF) & A_1 & B_1 & B_2 & A_2 \\
 \hline
 \text{core (M1s2s2pF}_2\text{1s)} & 5 & 1 & 1 & 0 \\
 \text{inaktiv (M3s3pF}_2\text{2s2p)} & 6 & 3 & 3 & 0 \\
 \text{aktiv (M3d,4s,4p,4d)} & 6 & 3 & 3 & 2
 \end{array} \quad (7.2.15)$$

$$\begin{array}{c|cccc}
 A_{MC+MCR}^{MF_2}(MRCI) & A_1 & B_1 & B_2 & A_2 \\
 \hline
 \text{core (M1s2s2p3s3pF}_2\text{1s)} & 7 & 2 & 2 & 0 \\
 \text{inaktiv (F}_2\text{2s2p)} & 4 & 2 & 2 & 0 \\
 \text{aktiv (M3d,4s)} & 3 & 1 & 1 & 1
 \end{array} \quad (7.2.16)$$

Bei gleichem Status (7.2.8) der atomaren Schalen für die **Dichloride** lauten die Konfigurationen nun:

$$\begin{array}{l}
 \text{MCSCF-MCR:} \quad \text{core:} \quad 9 \times \sigma^+ \oplus 3 \times \pi \\
 \quad \quad \quad \text{inaktiv:} \quad 6 \times \sigma^+ \oplus 3 \times \pi \\
 \quad \quad \quad \text{aktiv:} \quad 4 \times \sigma^+ \oplus 3 \times \pi \oplus 2 \times \delta \\
 \hline
 \text{MCSCF-MC:} \quad \text{core:} \quad 9 \times \sigma^+ \oplus 3 \times \pi \\
 \quad \quad \quad \text{inaktiv:} \quad 6 \times \sigma^+ \oplus 3 \times \pi \\
 \quad \quad \quad \text{aktiv:} \quad 3 \times \sigma^+ \oplus 2 \times \pi \oplus 1 \times \delta \\
 \hline
 \text{MRCI:} \quad \text{core:} \quad 11 \times \sigma^+ \oplus 4 \times \pi \\
 \quad \quad \quad \text{inaktiv:} \quad 4 \times \sigma^+ \oplus 2 \times \pi \\
 \quad \quad \quad \text{aktiv:} \quad 2 \times \sigma^+ \oplus 1 \times \pi \oplus 1 \times \delta
 \end{array} \quad (7.2.17)$$

Diese Konfigurationen müssen nun wieder in der abelschen C_{2v} -Gruppe formuliert werden:

$$\begin{array}{c|cccc}
 A_{MC}^{MCl_2}(MCSCF) & A_1 & B_1 & B_2 & A_2 \\
 \hline
 \text{core (M1s2s2pCl}_2\text{1s2s2p)} & 9 & 3 & 3 & 0 \\
 \text{inaktiv (M3s3pCl}_2\text{3s3p)} & 6 & 3 & 3 & 0 \\
 \text{aktiv (M3d,4s,4p)} & 4 & 2 & 2 & 1
 \end{array} \quad (7.2.18)$$

$$\begin{array}{c|cccc}
A_{MCR}^{MCl_2}(MCSCF) & A_1 & B_1 & B_2 & A_2 \\
\hline
\text{core (M1s2s2pCl}_2\text{1s2s2p)} & 9 & 3 & 3 & 0 \\
\text{inaktiv (M3s3pCl}_2\text{3s3p)} & 6 & 3 & 3 & 0 \\
\text{aktiv (M3d,4s,4p,4d)} & 6 & 3 & 3 & 2
\end{array} \quad (7.2.19)$$

$$\begin{array}{c|cccc}
A_{MC+MCR}^{MCl_2}(MRCI) & A_1 & B_1 & B_2 & A_2 \\
\hline
\text{core (M1s2s2p3s3pCl}_2\text{1s2s2p)} & 11 & 4 & 4 & 0 \\
\text{inaktiv (Cl}_2\text{3s3p)} & 4 & 2 & 2 & 0 \\
\text{aktiv (M3d,4s)} & 3 & 1 & 1 & 1
\end{array} \quad (7.2.20)$$

Da die $C_{\infty v}$ -Symmetrie ebenfalls nicht-abelsch ist, muß auch hier auf Symmetrie-Kontaminationen geachtet werden.

7.2.3 Die Konfiguration der Rechnungen für Schritt iii)

Bei der Behandlung des gebogenen MX_2 -Moleküls werden erneut die gleichen Konfigurationen (7.2.1) und (7.2.3) für die Difluoride und (7.2.8) für die Dichloride verwendet. Nach der Biegung hat das Molekül nur noch C'_{2v} -Symmetrie. Die Gruppe C'_{2v} ist die Gruppe C_{2v} , aber mit umorientierten Symmetrie-Operationen. Bei C'_{2v} ist nicht die z-Achse die Prinzipalachse, sondern die x-Achse, da das gebogene MX_2 -Molekül auf diese Weise nicht völlig umorientiert werden muß. Die Charaktertabelle dieser C'_{2v} -Gruppe ist am Ende des Abschnitts 3.2.3 angegeben und die Regeln zur Symmetrie-Reduktion auf diese Gruppe findet man in 3.5.3. Die Konfigurationen für die Difluoride lauten hier:

$$\begin{array}{c|cccc}
A_{MC}^{MF_2}(MCSCF) & A_1 & B_1 & B_2 & A_2 \\
\hline
\text{core (M1s2s2pF}_2\text{1s)} & 4 & 1 & 2 & 0 \\
\text{inaktiv (M3s3pF}_2\text{2s2p)} & 5 & 2 & 4 & 1 \\
\text{aktiv (M3d,4s,4p)} & 4 & 2 & 2 & 1
\end{array} \quad (7.2.21)$$

$$\begin{array}{c|cccc}
A_{MCR}^{MF_2}(MCSCF) & A_1 & B_1 & B_2 & A_2 \\
\hline
\text{core (M1s2s2pF}_2\text{1s)} & 4 & 1 & 2 & 0 \\
\text{inaktiv (M3s3pF}_2\text{2s2p)} & 5 & 2 & 4 & 1 \\
\text{aktiv (M3d,4s,4p,4d)} & 6 & 3 & 3 & 2
\end{array} \quad (7.2.22)$$

$$\begin{array}{c|cccc}
A_{MC+MCR}^{MF_2}(MRCI) & A_1 & B_1 & B_2 & A_2 \\
\hline
\text{core (M1s2s2p3s3pF}_2\text{1s)} & 6 & 2 & 3 & 0 \\
\text{inaktiv (F}_2\text{2s2p)} & 3 & 1 & 3 & 1 \\
\text{aktiv (M3d,4s)} & 3 & 1 & 1 & 1
\end{array} \quad (7.2.23)$$

wobei diesmal die C_{2v}' -Symmetrie direkt vom Programm unterstützt wird. Die Konfigurationen für die Dichloride lauten:

$$\begin{array}{c|cccc}
 A_{MC}^{MC_{l_2}}(MCSCF) & A_1 & B_1 & B_2 & A_2 \\
 \hline
 \text{core (M1s2s2pCl}_2\text{1s2s2p)} & 7 & 2 & 5 & 1 \\
 \text{inaktiv (M3s3pCl}_2\text{3s3p)} & 5 & 2 & 4 & 1 \\
 \text{aktiv (M3d,4s,4p)} & 4 & 2 & 2 & 1
 \end{array} \quad (7.2.24)$$

$$\begin{array}{c|cccc}
 A_{MCR}^{MC_{l_2}}(MCSCF) & A_1 & B_1 & B_2 & A_2 \\
 \hline
 \text{core (M1s2s2pCl}_2\text{1s2s2p)} & 7 & 2 & 5 & 1 \\
 \text{inaktiv (M3s3pCl}_2\text{3s3p)} & 5 & 2 & 4 & 1 \\
 \text{aktiv (M3d,4s,4p,4d)} & 6 & 3 & 3 & 2
 \end{array} \quad (7.2.25)$$

$$\begin{array}{c|cccc}
 A_{MC+MCR}^{MC_{l_2}}(MRCI) & A_1 & B_1 & B_2 & A_2 \\
 \hline
 \text{core (M1s2s2p3s3pCl}_2\text{1s2s2p)} & 9 & 3 & 6 & 1 \\
 \text{inaktiv (Cl}_2\text{3s3p)} & 3 & 1 & 3 & 1 \\
 \text{aktiv (M3d,4s)} & 3 & 1 & 1 & 1
 \end{array} \quad (7.2.26)$$

Im Rahmen dieser Rechnungen zum gebogenen Molekül treten trotz der Unterstützung der Symmetriegruppe einige Probleme auf. Im Programmpaket **Molpro** wird die Reihenfolge der Orbitale nach dem Kriterium der Energie angegeben und die Angabe der aktiven Orbitale wählt zum Beispiel die energetisch nächsten drei Orbitale über dem höchsten inaktiven Orbital aus. Diese Wahl ist jedoch nicht immer richtig. Es ist nicht selten, daß in diesem Fall fehlender Symmetrie anstatt des Orbitals mit δ -Anteil ein σ -Orbital in den aktiven Raum eingebunden wird, obwohl das zu einem schlechteren Minimum der MCSCF- und MRCI-Rechnung führt. Da das Molekül hier eine geringere Symmetrie aufweist, existiert ja kein Unterschied zwischen σ und δ mehr. **Dies hat zur Konsequenz, daß im Falle geringer Abweichung von der Gleichgewichtssymmetrie, das Umordnen von virtuellen Orbitalen eine Änderung der Energie nach sich zieht!** Dies ist ein Effekt, der eigentlich nicht auftauchen dürfte, aber er tritt besonders häufig in der MC-Konfiguration der MCSCF auf. Ohne Ergebnisse einer Rechnung mit höherer Symmetrie fällt ein solcher Fehler kaum auf und führt zu einer Biege-Potenzialkurve bei der nur selten drei Punkte eine Linie bilden, obwohl die Rechnung bis auf 10 Stellen hinterm Komma konvergiert! Die Symmetrie ist eine Eigenschaft der exakten Wellenfunktion, deren Energie minimal sein muß, aber sie ist eine Nebenbedingung für die Variation und führt zu größeren Ergebnissen!

7.2.4 Die Konfiguration der Rechnungen für Schritt iv)

Die Konfiguration für diese Rechnungen werden jeweils explizit angegeben.

7.3 Die Ergebnisse zu TiF_2

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Moleküls TiF_2 vorgestellt. Die hier verwendeten Auswertungsmethoden werden auch für die anderen Moleküle übernommen und dort nicht mehr so detailreich erklärt.

7.3.1 Die symmetrischen Potentialkurven

Berechnet man die ersten elektronischen Energien des symmetrischen TiF_2 -Moleküls für verschiedene Ti-F-Abstände, so erhält man mehrere Potentialkurven. Die aus der symmetrischen Dehnung (siehe Abbildung 5.12) von TiF_2 resultierenden Kurven bezeichnet man üblicherweise als **symmetrische Potentialkurven**. In der ganzseitigen Abbildung 7.1 sind die symmetrischen Potentialkurven der ersten Zustände geplottet, wobei nach den Überlegungen aus Abschnitt 7.1.1 der Basissatz „VTZ“ benutzt wurde, um die höchste Genauigkeit zu erreichen. Man erkennt deutlich, wie dicht diese Zustände liegen und auch die zahlreichen Überschneidungen der verschiedenen Kurven. Ganz besonders nahe liegen bei TiF_2 die ersten beiden Zustände $1^3\Sigma_g^-$ und $1^3\Delta_g$.

Aus den symmetrischen Potentialkurven können die Gleichgewichtsabstände des Moleküls bestimmt werden. Die folgende Tabelle (7.3.1) enthält die Gleichgewichtsabstände für die ersten drei Zustände, wobei die angegebenen Gleichgewichtsabstände sowohl aus Rechnungen mit der VTZ- als auch der VDZ-Basis bestimmt wurden.

Basis	$1^3\Sigma_g^-$	$1^3\Delta_g$	$1^3\Phi_g$
VTZ	1.87(5)*	1.84(5)	1.92(5)
VDZ	1.87(5)	1.84(0)*	1.92(5)

(7.3.1)

Der Gleichgewichtsabstand des Grundzustandes in der jeweiligen Basis wurde dabei mit einem „*“ gekennzeichnet. An den oben angegebenen Gleichgewichtsabständen erkennt man, daß dieser in Zuständen mit besetztem π_g -Orbital größer ist. Dies liegt an seiner Lage zwischen den Ligandenladungen (siehe 4.5). In der obigen Tabelle (7.3.1) stammt $1^3\Phi_g$ von der Konfiguration $\delta_g\pi_g$ ab, während $1^3\Delta_g$ aus $\delta_g\sigma_g^+$ stammt und in $1^3\Sigma_g^-$ zwar die Konfigurationen δ_g^2 und π_g^2 vorkommen, aber δ_g^2 überwiegt π_g^2 bei weitem (siehe 4.3.7). Dementsprechend ist auch der Trend der Gleichgewichtsabstände (siehe auch [6]).

Laut Abschnitt 5.2.1 kann aus der symmetrischen Potentialkurve die Vibrationsfrequenz für die symmetrische Schwingung des Moleküls bestimmt werden. Die Auslenkungs-Normalkoordinate für diese Schwingung lautet (5.2.15):

$$q_s - q_s(0) = z_1 - z_2 - 2R \quad .$$

Aus der zweiten Ableitung der Potentialkurve nach dieser Normalkoordinaten im Minimum kann dann die Frequenz bestimmt werden. Dazu fittet man die von

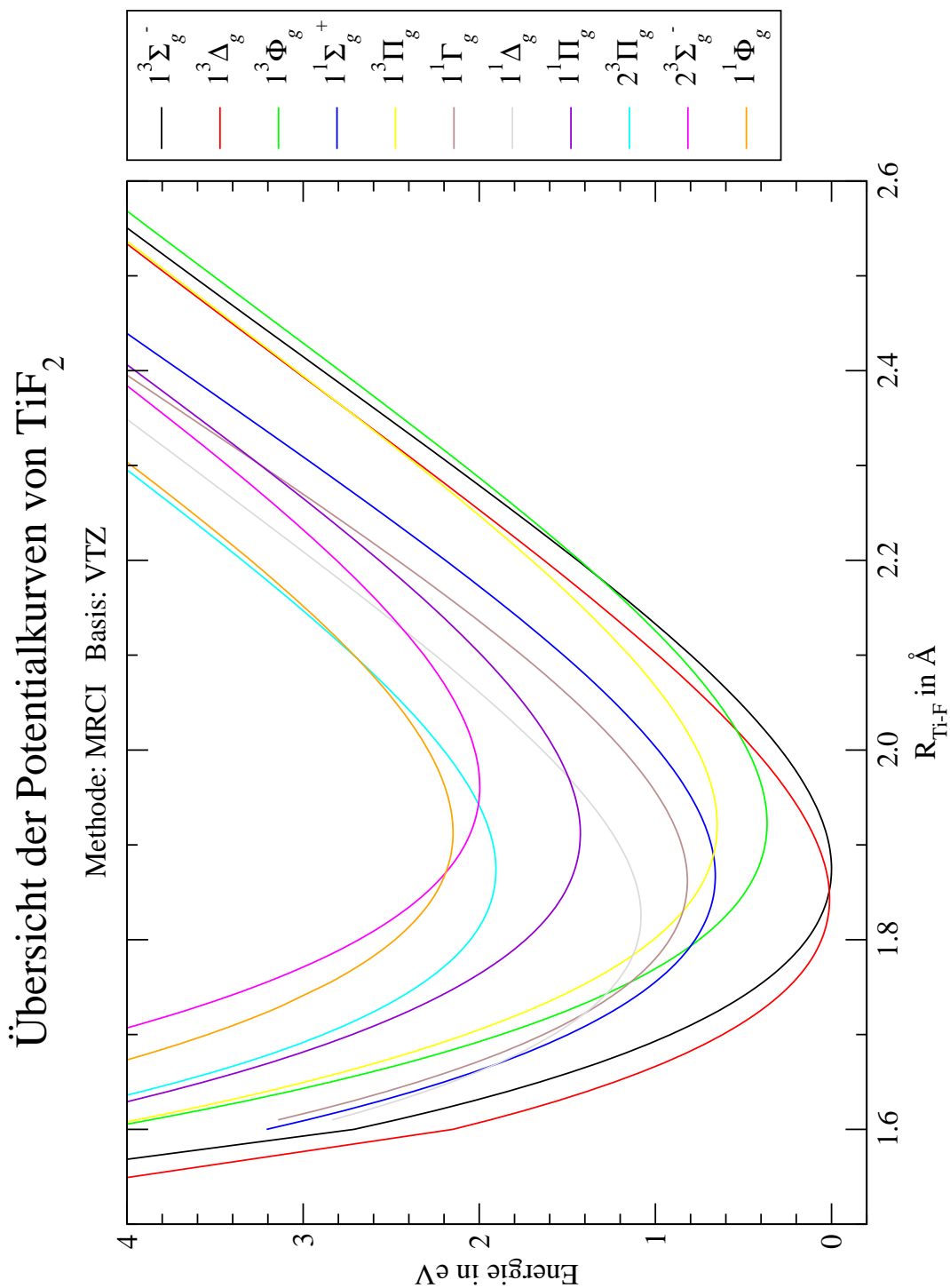


Abbildung 7.1: Die Potentialkurven für TiF_2 bei symmetrischer Streckung

dieser Normalkoordinaten abhängige Potentialkurve in der Nähe des Minimums an ein Polynom vierten Grades:

$$U(q_s) \approx \frac{U''''(q_s(0))}{4!}(q_s - q_s(0))^4 + \frac{U'''(q_s(0))}{3!}(q_s - q_s(0))^3 + \dots + \frac{U''(q_s(0))}{2!}(q_s - q_s(0))^2 + U(q_s(0)) \quad (7.3.2)$$

an und bestimmt die Parameter $U''''(q_s(0))$, $U'''(q_s(0))$, $U''(q_s(0))$, $U(q_s(0))$ und $q_s(0)$. Aus der zweiten Ableitung $U''(q_s(0))$ folgt dann laut Abschnitt 5.2.1 die Vibrationsfrequenz entsprechend (5.2.16), wobei das Teilen dieser Frequenz durch die Lichtgeschwindigkeit in cm/s direkt auf die in der Spektroskopie übliche Einheit cm^{-1} führt, in der $1eV$ gleich $8065.54cm^{-1}$ ist:

$$\nu_s[cm^{-1}] = \frac{1}{2\pi c[cm/s]} \sqrt{\frac{U''(q_s(0))}{\mu_s}} \quad (7.3.3)$$

Bei der Berechnung der reduzierten Masse $\mu_s := m_X/2$ wird hier und auch später die **Isotopen gemittelte Masse** des jeweiligen Atoms benutzt, welche sich bei Fluor auf $18.998u$ beläuft. Beim Anfitzen des Minimums fällt zusätzlich noch einmal der Gleichgewichtsabstand des symmetrischen Moleküls an. Das Anfitzen des Minimums an das Polynom vierten Grades (7.3.2) läßt sich sehr gut realisieren, wie man an dem Beispiel in Abbildung 7.2 sieht. In der folgenden Tabelle (7.3.4) sind die symmetrischen Frequenzen und die Gleichgewichtsabstände der ersten drei Zustände des Moleküls aufgelistet, wobei alle Ergebnisse aus den VTZ-Rechnungen stammen, denn die VDZ-Ergebnisse weichen um weniger als 1% von diesen ab.

Größe	$1^3\Sigma_g^-$	$1^3\Delta_g$	$1^3\Phi_g$
Abstand in Å	1.874	1.843	1.921
Frequenz in cm^{-1}	575	580	554
Nullpunktsenergie in eV	0.036	0.036	0.034

(7.3.4)

Betrachtet man den Wert der Nullpunktsenergie der symmetrischen Schwingung, so fällt auf, daß diese hier ausreicht, um den Abstand zwischen den ersten beiden Energieniveaus $1^3\Sigma_g^-$ und $1^3\Delta_g$ zu überschreiten. Wie dicht die beiden ersten Zustände laut der MRCI-Rechnung liegen, kann man in Abbildung 7.3 noch einmal sehen. Der energetische Abstand der Minima der Potentialkurven von $1^3\Sigma_g^-$ und $1^3\Delta_g$ liegt bei $0.01eV$. **Streng gesehen, bricht in diesem Fall sogar die Born-Oppenheimer-Näherung zusammen und es müßte zeitabhängig gerechnet werden.** Natürlich enthält die hier durchgeführte Rechnung in ihrer Ungenauigkeit noch Spielraum für einen größeren energetischen Abstand zwischen $1^3\Sigma_g^-$ und $1^3\Delta_g$, aber diese beiden Zustände werden wohl in jedem Fall sehr dicht zusammen liegen, was einen Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung ermöglicht.

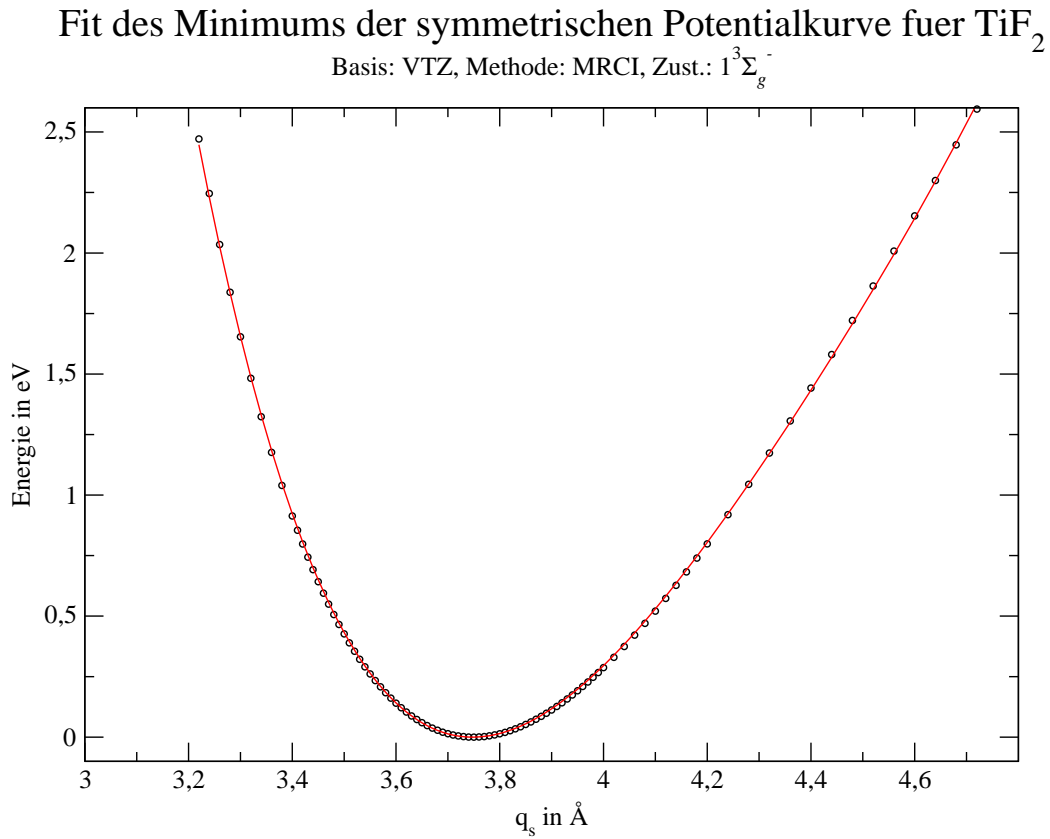


Abbildung 7.2: Fit eines Minimums

Als nächstes wird die Dissoziationsenergie des Systems untersucht. Sie gibt die Energiedifferenz zwischen den ungebundenen Atomen und dem Molekül in Gleichgewichtsgeometrie an. Da MRCI-Rechnungen nicht extensiv sind, macht es einen Unterschied, ob die drei Atome allein oder im „unendlichen“ Abstand, aber gemeinsam mit MRCI betrachtet werden (siehe Abschnitt 6.2). Aus diesem Grunde wird hier die Davidson-Korrektur (6.2.19) verwendet, um den Einfluß der fehlenden Extensivität zu berücksichtigen. Wie die Davidson-Korrektur eine Potentialkurve verändert, wird in Abbildung 7.4 am Beispiel des Zustands $1^3\Sigma_g^-$ dargestellt, wobei beide Kurven ihr Minimum bei 0eV haben.

Der nächste Schritt bei der Bestimmung der Dissoziationsenergie besteht im Anfitzen der Kurven für die beiden Grundzustandskandidaten $1^3\Sigma_g^-$ und $1^3\Delta_g$ an ein **Morse-Potential**:

$$E(r) = D_0(1 - \exp(-\beta(r - r_0)))^2 \quad . \quad (7.3.5)$$

Das Morse-Potential ist ein empirisches Potential zur Beschreibung der chemischen Bindung. Der Abstand r gibt hier den Bindungsabstand zwischen dem Metall-Atom und den Halogenen an, die sich ja immer im gleichen Abstand zum zentralen Metall-Atom befinden müssen. Die Größe β ist ein Maß für die

Die zwei ersten Potentialkurven von TiF_2

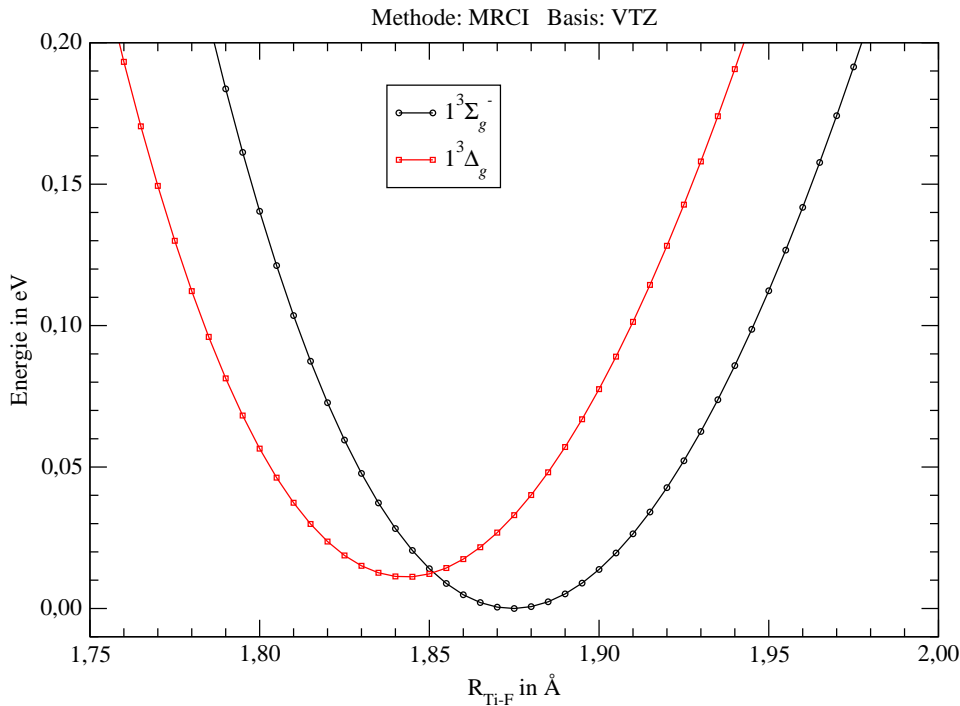


Abbildung 7.3: Die beiden ersten Zustände von TiF_2

Krümmung der Kurve um das Minimum und kann noch durch:

$$\beta = 2\pi(2 * \nu_s) \sqrt{\frac{\mu_s}{2D_0}} \tag{7.3.6}$$

ausgedrückt werden, wobei ν_s die symmetrische Schwingungsfrequenz (7.3.3) und μ_s die zugehörige reduzierte Masse $\mu_s := m_X/2$ (siehe Abschnitt 5.2.1) ist. Der Faktor 2 vor der Frequenz tritt wegen der Verwendung der halben symmetrischen Normalkoordinaten (5.2.15) auf. Der Parameter D_0 entspricht der Tiefe des elektronischen Potentialtopfes bei symmetrischer Entfernung der beiden Halogen-Atome und ist die gesuchte **Dissoziationsenergie** des Moleküls. Jede Potentialkurve wird dabei so verschoben, daß ihr Minimum bei 0 liegt. Hier muß man sich entscheiden, ob die gefittete Funktion eher die Form der Potentialmulde oder das asymptotische Verhalten für große Abstände beschreiben soll, denn beides ist nicht zu erreichen. Man kann jedoch davon ausgehen, daß das Molekül für kleinere Abstände besser beschrieben wird als für große, denn für große Abstände wird der Einfluß höherer Schalen wichtig, der hier nicht mit einbezogen werden konnte. Dies ist generell das Problem bei der Berechnung von Dissoziationsenergien in Molekülen und auch Atomen. Es werden also die besten Resultate bei genauerer Beschreibung der Potentialmulde erwartet, was über eine größere Menge an einbezogenen Datenpunkten in diesem Bereich realisiert wird. Die so

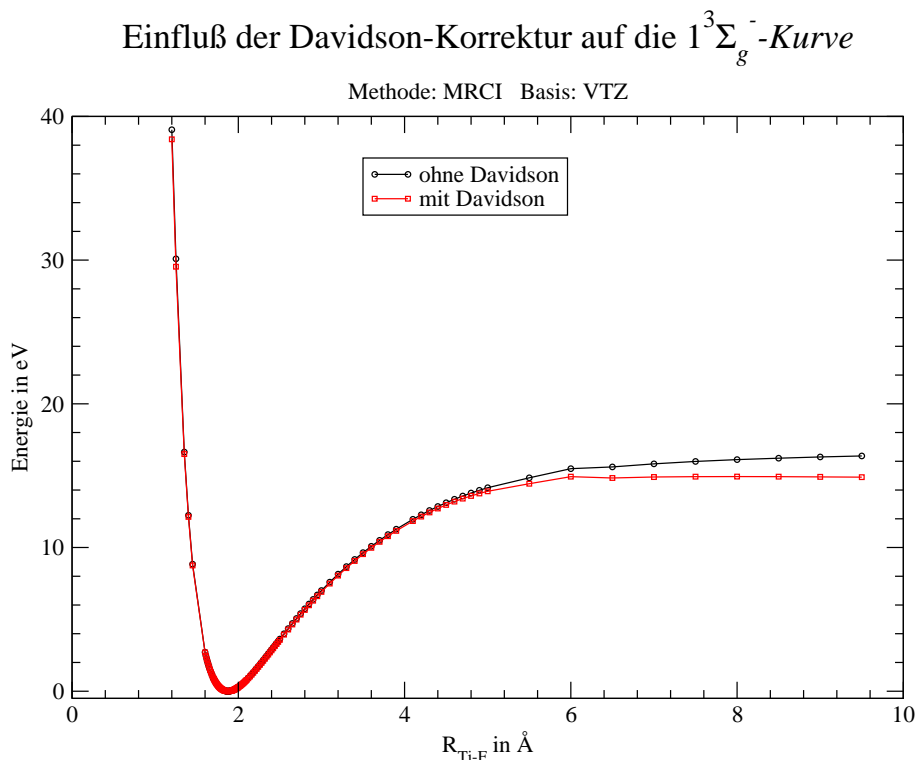


Abbildung 7.4: Potentialkurve mit und ohne Davidson-Korrektur

erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle (7.3.7) zusammengefasst.

Rechnung	D_0 in eV
$1^3\Sigma_g^-$ in VTZ ohne Dav.	14.4
$1^3\Sigma_g^-$ in VDZ ohne Dav.	14.3
$1^3\Sigma_g^-$ in VTZ mit Dav.	13.8
$1^3\Sigma_g^-$ in VDZ mit Dav.	13.6
$1^3\Delta_g$ in VTZ ohne Dav.	14.4
$1^3\Delta_g$ in VDZ ohne Dav.	14.3
$1^3\Delta_g$ in VTZ mit Dav.	13.9
$1^3\Delta_g$ in VDZ mit Dav.	13.7

(7.3.7)

Zuletzt werden noch die sogenannten **adiabatischen Anregungsenergien** angegeben, welche die Energie-Differenzen von Kurven-Minimum zum Kurven-Minimum des Grundzustands sind. Im Gegensatz zu den üblichen Anregungsenergien, bei denen alle Bindungslängen im Gleichgewichtsabstand bleiben, verändert sich zwischen diesen Energien der Bindungsabstand geringfügig ($\leq 0.1\text{Å}$). Die **adia-**

batischen Anregungsenergien lauten:

Zustand	VTZ-Basis	VDZ-Basis
$1^3\Sigma_g^-$	-0-	0.01
$1^3\Delta_g$	0.01	-0-
$1^3\Phi_g$	0.37	0.37
$1^3\Pi_g$	0.65	0.66
$1^1\Sigma_g^+$	0.66	0.70
$1^1\Gamma_g$	0.82	0.87
$1^1\Delta_g$	1.08	1.09
$1^1\Pi_g$	1.43	1.47
$2^3\Pi_g$	1.91	1.90
$2^3\Sigma_g^-$	2.00	2.02
$1^1\Phi_g$	2.15	2.21
$2^1\Pi_g$	2.31	2.32
$2^1\Sigma_g^+$	2.37	2.37
$2^1\Delta_g$	3.07	3.13
$3^1\Sigma_g^+$	4.65	4.72

(7.3.8)

7.3.2 Die antisymmetrischen Potentialkurven

In diesem Abschnitt werden die Daten der Rechnungen zu Punkt ii) des Plans (Abschnitt 7.2) ausgewertet. Bei der Betrachtung der Eigenschwingungen des Systems muß für die Bestimmung der antisymmetrischen Normalmoden aus Abschnitt 5.2 eine „antisymmetrische“ Potentialkurve berechnet werden. Diese Kurve enthält die Energien des von der Gleichgewichtsgeometrie ausgehend, antisymmetrisch deformierten Moleküls. Bei dieser Deformation verliert das Molekül sein Inversionszentrum, weshalb die Zustände nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetrie-Gruppe $C_{\infty v}$ klassifiziert werden. Die $C_{\infty v}$ -Darstellungen unterscheiden sich von den $D_{\infty h}$ -Darstellungen durch einen fehlenden Paritätsindex, haben aber die selben Dreieigenschaften. Diese antisymmetrische Deformation ist in Abbildung 5.13 dargestellt und wird durch die Normalkoordinate:

$$q_a = z_1 + z_2 - 2z_0 \quad (7.3.9)$$

aus Abschnitt 5.2.1 beschrieben, wobei der Schwerpunkt des Systems während der Bewegung im Ursprung bleibt. Die ersten antisymmetrischen Potentialkurven findet man in Abbildung 7.5, wobei klar zu erkennen ist, daß die Energie in symmetrischer Geometrie minimal ist und bei antisymmetrischer Kompression stetig

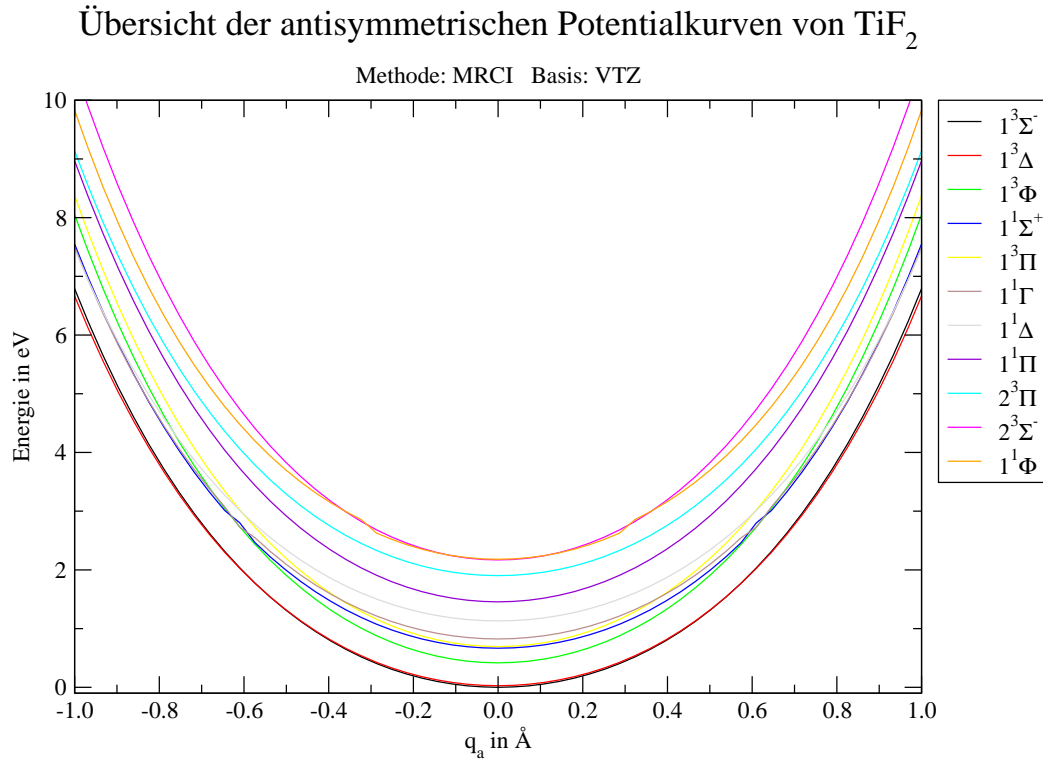


Abbildung 7.5: Einige antisymmetrische Potentialkurven von TiF_2

steigt. Wie man sieht, ist die Potentialkurve exakt symmetrisch um die Gleichgewichtssymmetrie des Moleküls, was am Bewegungsablauf der Schwingung liegt (siehe Abbildung 5.13). Natürlich werden die Energien nur für eine Auslenkungsrichtung berechnet und wegen der Ursprungssymmetrie können diese Kurven an ein Polynom achten Grades:

$$U(q_a) \approx U(0) + \frac{U''}{2!} q_a^2 + \frac{U^{(iv)}}{4!} q_a^4 + \frac{U^{(vi)}}{6!} q_a^6 + \frac{U^{(viii)}}{8!} q_a^8 \quad (7.3.10)$$

gefittet werden und die Frequenz der antisymmetrischen Schwingung erhält man daraus laut Abschnitt 5.2 über:

$$\nu_s [cm^{-1}] = \frac{1}{2\pi c [cm/s]} \sqrt{\frac{U''}{\mu_a}} \quad \text{mit} \quad \mu_a := \frac{M \frac{m}{2}}{M + 2m} \quad (7.3.11)$$

In der folgenden Tabelle sind die Frequenzen der antisymmetrischen Vibration für die beiden Grundzustandskandidaten und den nächst-höheren Zustand $1^3\Phi_g$

angegeben:

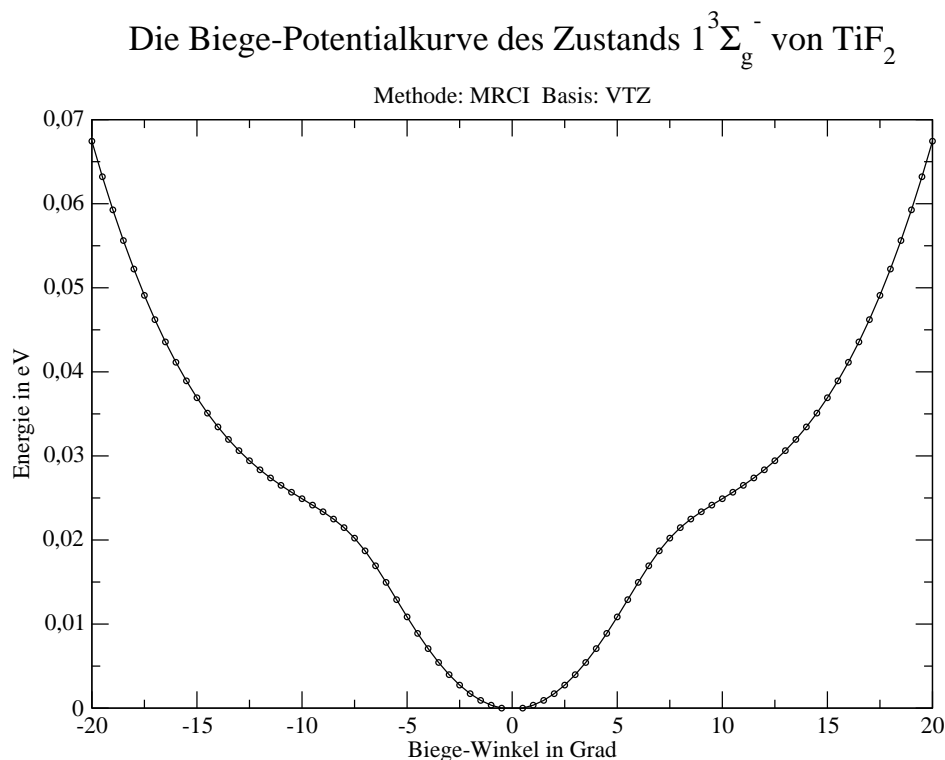
Rechnung	Frequenz in cm^{-1}	Nullpunktsenergie in eV
$1^3\Sigma_g^-$ in VTZ	705	0.044
$1^3\Sigma_g^-$ in VDZ	754	0.047
$1^3\Delta_g$ in VTZ	695	0.043
$1^3\Delta_g$ in VDZ	745	0.046
$1^3\Phi_g$ in VTZ	752	0.047
$1^3\Phi_g$ in VDZ	806	0.050

(7.3.12)

Man erkennt die großen Schwankungen in den Ergebnissen sowohl zwischen den Zuständen als auch den beiden Basissätzen VTZ und VDZ. Man kann daraus schließen, daß die Frequenz nur sehr ungenau bestimmt werden kann. Die anharmonischen Korrekturen sind nicht klein, aber sie stellen nicht das Problem bei der Auswertung dar. Die erhaltenen Krümmungen im Potentialminimum sind eben sehr unterschiedlich, was nicht gerade für diese Rechnung spricht, aber es konnten keine „besseren“ Ergebnisse erhalten werden.

7.3.3 Die Biege-Potentialkurve

In diesem Abschnitt werden die Daten der Rechnungen zu Punkt iii) des Plans (Abschnitt 7.2) ausgewertet. Hier werden die Energien des gebogenen Moleküls betrachtet. Beim Biegen des Moleküls reduziert sich die $D_{\infty h}$ -Symmetrie auf die abelsche C_{2v} -Gruppe mit eindimensionalen Darstellungen, was bedeutet, daß die entarteten Komponenten der $D_{\infty h}$ -Darstellungen aufspalten. Wer bis hierhin glaubte, daß nun endlich keine Probleme mit der Symmetrie mehr auftreten, ist im Irrtum. Wie bereits in Abschnitt 7.2.3 gesagt, wird nicht immer das richtige Orbital, welches in der HF-Rechnung noch virtuell war, in den aktiven Raum der MCSCF-Rechnung aufgenommen, da als Kriterium die Energie des virtuellen HF-Orbitals dient. Ohne die Symmetrie als Leitfaden bei Rechnungen mit energetisch nahen Orbitalen wird das Verfahren zum Glücksspiel. **Für jeden Punkt der Biegepotentialkurve müssen die richtigen virtuellen Orbitale für den aktiven MCSCF- und MRCI-Raum vorgegeben werden.** Selbst wenn dies geschehen ist, wechselt die Energie-Reihenfolge der CI-Zustände oft während der Rechnung, was als **Root-Flipping**-Problem bekannt ist und bereits in Abschnitt 7.1.3 erwähnt wurde. Das gebogene Molekül ist sehr schwer korrekt zu rechnen und die erhaltenen Potentialkurven sind zuerst extrem flach, steigen dann ab 30° jedoch relativ stark an, was hier jedoch nicht gezeigt wird, da die erhaltenen Energien in diesem Bereich numerisch stark fluktuieren. In Abbildung 7.6 ist die Biegepotentialkurve des Zustands $1^3\Sigma_g^-$ zu sehen, welcher der Grundzustand im Rahmen der Rechnungen in der VTZ-Basis ist. Die Po-

Abbildung 7.6: Die Biege-Potentialkurve des Grundzustands von TiF_2

tentialkurve ist symmetrisch, da es nicht auf die Biege-Richtung ankommt (siehe Abbildung 5.14).

Beim Anfitzen der Kurve aus Abbildung 7.6 können nur die Werte für 0.5° bis 6° und -0.5° bis -6° verwendet werden. Man fittet diesen Teil der Kurve wieder an ein ursprungssymmetrisches Polynom achten Grades in der Normalkoordinaten $R_0\theta$ an, wobei der Gleichgewichtsabstand R_0 hier festgehalten werden muß, damit man vernünftige Ergebnisse erhält. Im Rahmen der VDZ-Rechnungen wurde das selbe Verfahren auf eine der δ -Komponenten des hier vorliegenden Grundzustands $1^3\Delta_g$ angewandt. Man erhält die folgenden, sehr kleinen Frequenzen für die Biegeschwingung:

Rechnung	Frequenz in cm^{-1}	Nullpunktsenergie in eV	
$1^3\Sigma_g^-$ in VTZ	210	0.013	(7.3.13)
$1^3\Delta_g$ in VDZ	213	0.013	

Bei der Berechnung der Biegeschwingung müssen Daten errechnet werden, die ein gebogenes Molekül mit exakt dem für diesen Zustand erhaltenen Gleichgewichtsabstand beschreiben. Weicht man nur geringfügig von diesem Abstand ab, so erhält man schon negative zweite Ableitungen, die auf imaginäre Frequenzen führen, denn die Biege-Kurve ist sehr flach und somit sehr fehleranfällig!

Trotzdem ist das Molekül im Rahmen dieser Betrachtung klar linear und nicht gebogen.

7.3.4 Die Anregungsenergien

Entsprechend Punkt iv) des Plans aus Abschnitt 7.2 werden hier noch einmal möglichst viele Energien des Moleküls bei fester Gleichgewichts-Geometrie berechnet und in der folgenden Tabelle (7.3.14) aufgelistet.

Die in (7.3.14) aufgeführten Anregungsenergien sind für die beiden Basen VTZ und VDZ in der jeweiligen Gleichgewichtssymmetrie des jeweiligen Grundzustands berechnet. In der VTZ-Rechnung ist der Grundzustand $1^3\Sigma_g^-$ und in der VDZ-Rechnung ist es $1^3\Delta_g$. Dementsprechend sind die Gleichgewichtsbindungsabstände für die beiden Rechnungen mit 1.875Å für VTZ und 1.840Å für VDZ etwas unterschiedlich. Der aktive Raum der Multi-Referenzrechnungen wurde hier entsprechend der Konfiguration „MCR“ gewählt, also laut (7.2.6) für die MCSCF und (7.2.7) für die MRCI.

Zustand	VTZ-Basis $R_0 = 1.875\text{\AA}$	VDZ-Basis $R_0 = 1.840\text{\AA}$
$1^3\Sigma_g^-$	-0-	0.04
$1^3\Delta_g$	0.03	-0-
$1^3\Phi_g$	0.42	0.54
$1^1\Sigma_g^+$	0.66	0.71
$1^3\Pi_g$	0.69	0.81
$1^1\Gamma_g$	0.82	0.88
$1^1\Delta_g$	1.14	1.09
$1^1\Pi_g$	1.46	1.59
$2^3\Pi_g$	1.91	1.93
$2^3\Sigma_g^-$	2.17	2.39
$1^1\Phi_g$	2.18	2.33
$2^1\Pi_g$	2.31	2.33
$2^1\Sigma_g^+$	2.38	2.37
$2^1\Delta_g$	3.25	3.50
$3^1\Sigma_g^+$	4.76	4.98

(7.3.14)

Für die später folgende ligandenfeldtheoretische Beschreibung des TiF_2 -Moleküls ist die Reihenfolge jener Einteilchen-Orbitale wichtig, die aus den 3d- und 4s-Orbitalen von Titan entstehen. Das qualitative Termschema der Einteilchen-Orbitale in Titan entspricht genau dem aus Abbildung 5.9 für die MF_2 -Moleküle. Im Molekül sind diese Orbitale natürlich keine reinen Metall-Orbitale mehr, aber

sie sind immer noch klar zu erkennen und vom Atom-Anteil des Titans dominiert. Diese Einteilchen-Energien können hier nur im Rahmen der aus den MCSCF-Rechnungen erhaltenen natürlichen Orbitale angegeben werden. Die Aufspaltung dieser 6 wichtigen Orbitale lautet im Rahmen der MCSCF-Rechnung:

MCSCF-Konfig.	Basis	$e(1\delta_g)$	$e(1\pi_g)$	$e(1\sigma_g^+)$	$e(2\sigma_g^+)$	
MC(Triplett)	VTZ	-0-	1.41eV	-1.03eV	5.98eV	
MCR(Triplett)	VTZ	-0-	1.41eV	-1.13eV	7.79eV	(7.3.15)
MC(Triplett)	VDZ	-0-	1.49eV	-1.19eV	6.30eV	
MCR(Triplett)	VDZ	-0-	1.49eV	-1.29eV	8.03eV	

Die Angabe von Einteilchen-Energien natürlicher Orbitale ist nicht immer sinnvoll. Genauer gesagt, macht die Angabe dieser Energien nur dann Sinn, wenn ihre Besetzungszahl gleich ist. Dies ist hier im Falle der ersten 5 Einteilchen-Orbitale recht gut erfüllt. Die ersten 5 Orbitale δ_g (2 Stück), π_g (2 Stück) und $1\sigma_g^+$ sind nahezu alle mit der allgemeinen Besetzungszahl $2/5 = 0.4$ in der MCSCF-Wellenfunktion besetzt. Aus diesem Grund haben sie nahezu das selbe Gewicht bei Anwendung des Einteilchen-Anteils des Hamilton-Operators auf die MCSCF-Wellenfunktion, die ja aus mehreren Determinanten besteht. Diese Energien sind somit gut vergleichbar. Die Angabe der Energie des $2\sigma_g^+$ -Orbitals ist leider nicht sehr aussagekräftig, da seine Besetzungszahl über 100-mal kleiner ist und stark schwankt.

Für die spätere Ligandenfeldtheorie ist die Reihenfolge dieser Einteilchen-Orbitale klar als:

$$e(1\sigma_g^+) < e(1\delta_g) < e(1\pi_g) \quad (< e(2\sigma_g^+)) \quad (7.3.16)$$

zu erkennen, was eine **kräftige Abweichung** von der durch die Standard-LFT vorhergesagten Reihenfolge:

$$e(1\delta_g) < e(1\pi_g) < e(1\sigma_g^+) \quad (7.3.17)$$

ist! In der folgenden Abbildung 7.7 ist die Form des numerisch berechneten σ_g^+ -Orbitals gezeigt, welches das in der LFT diskutierte hybridisierte σ_g^+ -Orbital ist und die dort diskutierte Form hat.

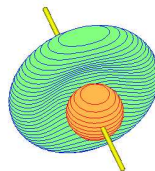


Abbildung 7.7: Das erste σ_g^+ -NO

7.4 Die Ligandenfeldtheorie für TiF_2

Die speziell für die MX_2 -Moleküle entwickelte Ligandenfeldtheorie drückt die Vielteilchen-Energien durch Parameter aus. Die erhaltenen theoretischen Energie-Ausdrücke für die TiX_2 -Moleküle wurden in Abschnitt 4.3.12 zusammengefasst und sollen hier noch einmal angegeben werden. Die **Triplet-Energien** lauten:

$$\begin{aligned}
 1E(^3\Phi_g) &= e_\pi - 8B \\
 1E(^3\Delta_g) &= K - 8\kappa^2 B \\
 1E(^3\Pi_g) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi + K - 2B + \kappa^2 B - \sqrt{(K + 2B + \kappa^2 B)^2 + 216\kappa^2 B^2} \right) \\
 2E(^3\Pi_g) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi + K - 2B + \kappa^2 B + \sqrt{(K + 2B + \kappa^2 B)^2 + 216\kappa^2 B^2} \right) \\
 1E(^3\Sigma_g^-) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi - B - \sqrt{(2e_\pi - 9B)^2 + 144B^2} \right) \\
 2E(^3\Sigma_g^-) &= \frac{1}{2} \left(2e_\pi - B + \sqrt{(2e_\pi - 9B)^2 + 144B^2} \right)
 \end{aligned} \tag{7.4.1}$$

mit: $K := e_\sigma + \sigma^2(f_0 - g_2) - (1 - \kappa^2)A$ und für die **Singlett-Energien**, bis auf $^1\Sigma_g^+$ folgt:

$$\begin{aligned}
 1E(^1\Gamma_g) &= 4B + 2C \\
 1E(^1\Phi_g) &= e_\pi + 4B + 2C \\
 1/2E(^1\Delta_g) &= \frac{1}{2} \left(L + 2e_\pi + B + 2C + 2\kappa^2 C + 8\kappa\sigma h_2 \mp \dots \right. \\
 &\quad \left. \mp \sqrt{(2e_\pi + B + 2C - L - 2\kappa^2 C - 8\kappa\sigma h_2)^2 + 48(\kappa B - \sigma h_2)^2} \right) \\
 1/2E(^1\Pi_g) &= \frac{1}{2} \left(L + 2e_\pi - 2B + 2C + \kappa^2(3B + 2C) - 4\kappa\sigma h_2 \mp \dots \right. \\
 &\quad \left. \mp \sqrt{(L + 2B - 2C + \kappa^2(3B + 2C) - 4\kappa\sigma h_2)^2 + 24(\kappa B + 2\sigma h_2)^2} \right)
 \end{aligned} \tag{7.4.2}$$

mit: $L := K + 2\sigma^2 g_2$. Die fehlenden $^1\Sigma_g^+$ -Zustände erhält man durch Lösung des Eigenwertproblems (4.3.190) bei bekannten Parametern. Einige dieser Parameter werden auch in anderen LFT-Betrachtungen benutzt, so daß die erhaltenen Werte mit denen in der Literatur verglichen werden können. Dieser Teil der Arbeit ist für mich der Spannendste, da es wohl gelingen wird die Theorie zur Übereinstimmung zu bringen, aber werden die dazu nötigen Parameter auch realistisch sein? Umgekehrt kann man natürlich aus gewählten Parametern die Anregungsenergien vorhersagen, was jedoch erst bei den Vanadiumverbindungen richtig interessant ist, da dort mehr Zustände vorhergesagt werden können, als mit **Molpro's** MRCI-Programm berechnet werden konnten. Als Ausgangspunkt der LFT-Betrachtung des TiF_2 -Moleküls dienen die Anregungsenergien in Gleichgewichtsgeometrie aus den VTZ-Rechnungen (7.3.14), denn die in der VTZ-Basis berechneten Energien sollten die größte Genauigkeit besitzen.

Bei der Auswertung dieser Energien muß man sich überlegen, aus welchen Differenzen der Anregungsenergien die Parameter am Besten bestimmt werden

können. Da die Theorie nur Energie-Differenzen vorhersagt, darf man auch nur Differenzen der berechneten Energien zur Auswertung benutzen! Es wurden folgende Differenzen zur Auswertung verwendet:

$$\begin{aligned}
E(1^3\Sigma_g^-) - E(1^3\Phi_g) + \Delta_{3\Sigma_g^-} &= \frac{15}{2}B \\
E(1^3\Pi_g) - E(1^3\Phi_g) + \Delta_{3\Pi_g} &= \frac{1}{2}(K + \kappa^2B) + 7B \\
E(1^3\Pi_g) - E(1^3\Delta_g) + \Delta_{3\Pi_g} &= e_\pi - \frac{1}{2}(K + 2B - 17\kappa^2B) \\
4\Delta_{3\Pi_g}^2 &= (K + \kappa^2B + 2B)^2 + 216\kappa^2B^2 \\
4\Delta_{3\Sigma_g^-}^2 &= (2e_\pi - 9B)^2 + 144B^2 \\
E(1^1\Phi_g) - E(1^3\Phi_g) &= 12B + 2C \\
E(1^1\Phi_g) - E(1^1\Gamma_g) &= e_\pi \\
E(1^1\Delta_g) - E(1^1\Phi_g) + \Delta_{1\Delta} &= \frac{L}{2} - \frac{7}{2}B - C + \kappa^2C + 4\kappa\sigma h_2 \\
E(1^1\Pi_g) - E(1^1\Phi_g) + \Delta_{1\Pi} &= \frac{L}{2} - 5B + \frac{3}{2}\kappa^2B - C + \kappa^2C - 2\kappa\sigma h_2
\end{aligned} \tag{7.4.3}$$

mit:

$$\begin{aligned}
\Delta_{3\Pi_g} &:= \frac{1}{2}(E(2^3\Pi_g) - E(1^3\Pi_g)) \\
\Delta_{3\Sigma_g^-} &:= \frac{1}{2}(E(2^3\Sigma_g^-) - E(1^3\Sigma_g^-)) \\
\Delta_{1\Delta_g} &:= \frac{1}{2}(E(2^1\Delta_g) - E(1^1\Delta_g)) \\
\Delta_{1\Pi_g} &:= \frac{1}{2}(E(2^1\Pi_g) - E(1^1\Pi_g))
\end{aligned} \tag{7.4.4}$$

Durch Kombination dieser Differenzen der numerisch berechneten Energien (7.4.2) kann man bereits fast alle Parameter bestimmen. Man erhält:

Parameter	Wert
B	$0.0887eV$
C	$0.348eV$
e_π	$1.34eV$
$\cos(\alpha)$	0.769
α	39.7°
K	$0.466eV$
h_2	$0.0867eV$
g_2	$0.157eV$

Nun fehlt jedoch noch ein wichtiger Parameter, der die Energien der $3^1\Sigma_g^+$ -Zustände bestimmt, nämlich:

$$E(1^1\Sigma_g^+(\sigma_1^2)) = 2\epsilon_{\sigma_1} + (\sigma_1\sigma_1|\sigma_1\sigma_1) = A + M + \kappa^4(4B + 3C) - 8\kappa^3\sigma h_2 =: S + A \tag{7.4.6}$$

mit:

$$M = 2e_\sigma + 2\kappa^2\sigma^2(f_0 + 2g_2) - (1 - \kappa^4)A + \sigma^4R_0, \tag{7.4.7}$$

wobei der Parameter A eine globale Verschiebung aller Energien ist. Der Parameter M kann nicht einfach bestimmt werden, denn er weicht um mehr als einen unbekannt Parameter von K ab. M tritt nur in der Energie von Zuständen auf, die zwei σ -Orbitale enthalten. Somit enthalten die Zustandsenergien nicht genug Informationen, um die Parameter A, f_0, R_0 und ϵ_{σ_1} einzeln zu bestimmen (siehe auch Abschnitt 4.3.12). Dies ist ein Problem der hier konstruierten Ligandenfeld-Theorie und macht die Vorhersage von Zustands-Reihenfolgen schwierig, denn es müssen ja Werte für die Parameter angegeben werden. Zur Bestimmung des zusammengefassten Parameters S :

$$S := M + \kappa^4(4B + 3C) - 8\kappa^3\sigma h_2 \quad , \quad (7.4.8)$$

wird sein Wert so gewählt, daß die Eigenwerte der Matrix (4.3.190):

$$\mathcal{H}(^1\Sigma_g^+) = \begin{pmatrix} S + A & 0.9191eV & 0.3351eV \\ 0.9191eV & 1.7468eV + A & 1.2282eV \\ 0.3351eV & 1.2282eV & 4.7018eV + A \end{pmatrix} \quad (7.4.9)$$

die richtigen $^1\Sigma_g^+$ -Energien liefern, wobei A eine konstante Verschiebung der Energien ist, die von allen Diagonalelementen und auch von den Eigenwerten abgezogen werden kann. Die Einträge der Hamilton-Matrix wurden darin aus den bereits erhaltenen Parametern errechnet. Diese Methode führt auf:

Parameter	Wert	
S	$2.3eV$	(7.4.10)
M	$2.0eV$	

Nun sind alle Parameter zur Berechnung der Energien bekannt und zuletzt wird die globale Verschiebung A so gewählt, daß in beiden Zahlensätzen der Zustand $1^3\Sigma_g^-$ eine Energie von Null hat.

Nun sind die Parameter bestimmt und den Werten (7.4.5) und (7.4.10) für die 8 Parameter der Theorie kann man 15 Energien vorhersagen. Das bedeutet, daß die Parameter aus verschiedenen Differenzen der numerischen Energien bestimmt werden können und übereinstimmen sollten. Dies ist zwar auffällig gut erfüllt, aber es gibt Probleme, sobald die Differenz mit dem Zustand $1^3\Delta_g$ gebildet wurde, was zu unterschiedlichen Werten der Verschiebung K und auch des wichtigen Mischungswinkels in $\kappa = \cos(\alpha)$ führt. Letztlich wurde der Parametersatz so gewählt, daß möglichst viele Zustände richtig vorhergesagt werden, was bis auf diesen Zustand $1^3\Delta_g$ auch erstaunlich gut gelungen ist. Die von der Ligandenfeldtheorie vorhergesagten Energien sind in der Tabelle (7.4.11) mit den

numerischen Energien aufgelistet (Werte in eV).

Zustand	Numerik	LFT
$1^3\Sigma_g^-$	0.00	0.00
$1^3\Delta_g$	0.03	-0.17
$1^3\Phi_g$	0.42	0.42
$1^1\Sigma_g^+$	0.66	0.66
$1^3\Pi_g$	0.69	0.69
$1^1\Gamma_g$	0.82	0.84
$1^1\Delta_g$	1.14	1.13
$1^1\Pi_g$	1.46	1.39
$2^3\Pi_g$	1.91	1.91
$2^3\Sigma_g^-$	2.17	2.17
$1^1\Phi_g$	2.18	2.18
$2^1\Pi_g$	2.31	2.38
$2^1\Sigma_g^+$	2.38	2.36
$2^1\Delta_g$	3.25	3.26
$3^1\Sigma_g^+$	4.76	5.07

(7.4.11)

Es fällt auf, daß die 15 numerischen Energien mit großer Übereinstimmung aus den 8 LFT-Parametern errechnet werden können, aber der Zustand $1^3\Delta_g$ jetzt als Grundzustand vorhergesagt wird. Dazu ist zu bemerken, daß dieser Zustand während der gesamten Numerik ein „Wackelkandidat“ war und bei jeder kleinen Änderung an der Numerik andere Werte annahm. Das obige Ergebnis ergibt die mit der Theorie konsistentesten Ergebnisse.

Die in der LFT benutzten Parameter B und C sind in der Theorie der atomaren Spektren bekannt. Dort kann man die atomaren Term-Energien ohne Spin-Bahn-Kopplung durch diese Parameter ausdrücken. Durch Vergleich mit experimentellen Daten lassen sich diese Racah-Parameter bestimmen. Auf diese Weise ist der wichtige Vergleich zwischen den Racah-Parametern des freien Ti^{2+} -Ions und denen des gebundenen Atoms im TiF_2 -Molekül möglich. Man erhält:

Parameter	num. TiF_2 -Wert aus LFT	Ti^{2+} -Literatur-Wert
B	$0.0887eV(715cm^{-1})$	$0.0862eV(695cm^{-1})$,
C	$0.348eV(2807cm^{-1})$	$0.361eV(2910cm^{-1})$

(7.4.12)

wobei die experimentellen B- und C-Parameter aus dem Buch [18] über Ligandenfeldtheorie stammen. Damit ist klar, daß die Ligandenfeld-Parameter keine

bloßen Zahlen sind, die die Theorie an die Numerik fitten, sondern sie besitzen echte physikalische Realität. Die aus der Numerik über die LFT erhaltenen B- und C-Parameter weichen um weniger als 5% von den experimentellen Parametern des freien Ti^{2+} -Ions ab! Der interessierte Leser möchte sicher auch einen Blick auf die absoluten Werte der in den Parametern (7.4.5) enthaltenen Slater-Integrale (4.3.168) werfen und findet diese in der folgenden Tabelle:

Slater-Integral	Wert in eV
$F^2 = R^2(3d, 3d, 3d, 3d)$	6.78eV (Literaturwert:6.75eV)
$F^4 = R^4(3d, 3d, 3d, 3d)$	4.38eV (Literaturwert:4.55eV)
$g^2 = R^2(3d, 3d, 4s, 4s)$	0.785eV
$h^2 = R^2(3d, 3d, 3d, 4s)$	1.357eV

(7.4.13)

7.5 Diskussion und Vergleich mit bekannten Ergebnissen zu TiF_2

Die erhaltenen Ergebnisse sollen nun noch mit bekannten Ergebnissen verglichen werden. Die Zahl der experimentellen Ergebnisse zu diesen MX_2 -Molekülen ist sehr klein. Die einzige Publikation, die zu jedem dieser Moleküle Ergebnisse enthält, ist [6]. In dieser Arbeit werden alle bekannten Ergebnisse bis ins Jahr 1998 zu den berechneten Größen aufgelistet. Die Vollständigkeit dieser Recherche übertrifft alle anderen Arbeiten, was sie zu „dem Übersichts-Artikel“ dieses Themas macht. So werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, bis auf wenige Ausnahmen, mit dieser Arbeit verglichen, wobei auch die darin angegebenen Publikationen angegeben werden.

Der hier ermittelte Grundzustand ist $1^3\Delta_g$, was nicht direkt mit den DFT-Ergebnissen von [6] übereinstimmt! Die hier gemachten ab-initio-Rechnungen lieferten $1^3\Sigma_g^-$ als Zustand mit niedrigster Energie, aber $1^3\Delta_g$ liegt nur 0.03eV darüber, was weit unterhalb der Fehlergrenze der Rechnung liegt. Es ist noch wichtig zu sagen, daß die später gemachte Ligandenfeld-Theorie im wesentlichen nur bei $1^3\Delta_g$ von den numerischen Energien abweicht und diesen Zustand klar als Grundzustand vorhersagt (7.4.11). Die Qualität der von der Numerik berechneten $1^3\Delta_g$ -Energie scheint daher fragwürdig zu sein. Die hier gemachte LFT stimmt somit mit [6] überein, aber die Numerik nicht!

Der nächste Punkt ist die Grundzustands-Geometrie. In einem älteren Experiment [47] wurde eine gebogene Geometrie für TiF_2 und andere MX_2 -Moleküle festgestellt [47]. Die Biege-Potentialkurven dieser MX_2 -Moleküle sind alle extrem flach und kleinste Einflüsse beim Experiment können die Moleküle verbiegen. In der Arbeit von Wang und Schwarz [6] besitzt das gebogene Molekül (132.9°) eine etwas geringere Energie, obwohl ansonsten durchweg von linearer Geometrie ausgegangen wird. Die Annahme der Linearität wird zunehmend auch von modernen

Experimenten, wie [1] und [2] bestätigt und wurde hier benutzt und bestätigt. Der Bindungswinkel von 180° stimmt somit in beiden Arbeiten doch überein und der Vergleich zwischen den Bindungslängen der beiden Grundzustandskandidaten ist:

Zustand	MRCI-Bindungslänge(VTZ) in Å	DFT-Bindungslänge in Å
$1^3\Delta_g$	1.845	1.807
$1^3\Sigma_g^-$	1.875	1.832

(7.5.1)

Leider konnten keine experimentellen Vergleichswerte gefunden werden. Wie man sieht, sind die MRCI-Werte durchweg größer, was durchaus an relativistischen Effekten liegen kann, die in der MRCI nicht berücksichtigt wurden, aber problemlos in der DFT integriert sind.

Hier der Vergleich der Vibrationsfrequenzen mit [6]:

Frequenz	MRCI	DFT
$\nu_s(1^3\Delta_g)$	580cm^{-1}	614cm^{-1}
$\nu_a(1^3\Delta_g)$	695cm^{-1}	744cm^{-1}
$\nu_b(1^3\Delta_g)$	213cm^{-1}	imaginär

(7.5.2)

Man sieht die große Abweichung der Ergebnisse zwischen diesen beiden Arbeiten, aber da in dieser MRCI-Arbeit keine empirischen Parameter wählbar waren, sondern eine ab-initio-Rechnung gemacht wurde, konnte im Gegensatz zur DFT kein Einfluß auf die Ergebnisse genommen werden. Zu diesen Zahlen muß jedoch noch gesagt werden, daß es ein altes Experiment [47] von 1968 zu den Frequenzen von TiF_2 gibt, welches auf 665cm^{-1} für ν_s , 766cm^{-1} für ν_a und 180cm^{-1} für ν_b zum Ergebnis hat, wobei der Fehler auf $\pm 5\text{cm}^{-1}$ abgeschätzt wurde. Doch dazu möchte ich sagen, daß dort nicht angegeben wurde um welchen Zustand es sich handelt, sondern jeweils die größte Frequenz des Spektrums angegeben wurde. Außerdem wurde das Experiment in flüssigem Edelgas gemacht, obwohl das laut [1] und [2] ein solches Molekül verbiegt, weshalb auch ein Bindungswinkel von 130° angegeben wurde. Weiterhin wird in dieser Publikation kein Wort über das häufig auftretende Dimer Ti_2F_4 aus zwei TiF_2 -Molekülen verloren, welches gewinkelt ist und teilweise sogar im *Landolt-Börnstein* mit TiF_2 verwechselt wurde. Aus diesen Gründen sind die in [47] gegebenen Daten nur bedingt aussagekräftig. Sollte es jedoch richtig sein, so weichen die MRCI-Frequenzen stark ab und nur die Biege-Frequenz hätten einen guten Wert.

In Tabelle III von [6] werden einige adiabatische Anregungsenergien angegeben, deren Vergleich mit Tabelle (7.3.8) nur noch die Reihenfolge gemeinsam hat, wenn man beachtet, daß der MRCI- $1^3\Delta_g$ -Zustand mit großer Wahrscheinlichkeit eine zu hohe Energie hat.

Der Vergleich mit den Dissoziationsenergien aus [6] ist dagegen sogar recht positiv, wenn man in der MRCI-Rechnung die Davidson-Korrektur berücksichtigt,

wie die folgende Tabelle zeigt, wobei der um etwa 0.04eV verkleinernde Effekt der Nullpunktsschwingung der symmetrischen Normalmode von dem Wert des Grundzustands $1^3\Sigma_g^-$ in Tabelle (7.3.7) abgezogen wurde.

	MRCI mit Dav. in VTZ	DFT	Exp.	(7.5.3)
Dissoziationsenergie	13.76eV	14.32eV	13.7eV	

Das experimentelle Ergebnis stammt aus [48]. Diese sehr gute Übereinstimmung ist wohl eher ein Zufall, aber trotzdem traue ich der MRCI-Methode eine weit höhere Genauigkeit, als der DFT zu. Weiterhin liefert die MRCI genauere Details und mehr angeregte Zustände des Moleküls, während ihr Rechenaufwand viel größer ist, als der von DFT.

7.6 Die Ergebnisse zu TiCl_2

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zu TiCl_2 vorgestellt. Die Auswertung wird analog zu TiF_2 durchgeführt, sofern nicht anders angegeben.

7.6.1 Die symmetrischen Potentialkurven

Analog zu TiF_2 werden nun die symmetrischen Potentialkurven der ersten Zustände geplottet, wobei auch hier die Rechnung in der VTZ-Basis verwendet wurde. Diese Kurven sind in der ganzseitigen Abbildung 7.8 zu sehen. Wie bei TiF_2 erkennt man die dichte Lage der Zustände und ihre zahlreichen Überschneidungen, aber diesmal ist der Grundzustand klar als $1^3\Delta_g$ zu erkennen und $1^3\Sigma_g^-$ liegt diesmal sogar erst auf Platz drei hinter $1^3\Phi_g$.

Die folgende Tabelle (7.6.1) enthält wieder die **Gleichgewichtsabstände der ersten drei Zustände**, wobei die angegebenen Gleichgewichtsabstände sowohl aus Rechnungen mit der VTZ- als auch der VDZ-Basis bestimmt wurden.

Basis	$1^3\Delta_g$	$1^3\Phi_g$	$1^3\Sigma_g^-$
VTZ	2.29(0)*	2.35(0)	2.33(0)
VDZ	2.29(0)*	2.35(5)	2.33(5)

(7.6.1)

Der Gleichgewichtsabstand des Grundzustandes in der jeweiligen Basis wurde dabei mit einem „*“ gekennzeichnet. Der Trend dieser Abstände entspricht genau dem bei (7.3.1).

Als nächstes werden die symmetrischen Vibrationsfrequenzen analog zur Vorgehensweise bei TiF_2 bestimmt (siehe Abschnitt 7.3.1). Man erhält für die ersten drei Zustände:

Größe	$1^3\Delta_g$	$1^3\Phi_g$	$1^3\Sigma_g^-$
Abstand in Å	2.286	2.347	2.330
Frequenz in cm^{-1}	316	311	312
Nullpunktsenergie in eV	0.020	0.019	0.019

(7.6.2)

Der nächste Schritt sind die Dissoziationsenergien, die auch analog zu TiF_2 in Abschnitt 7.3.1 bestimmt werden.

Rechnung	D_0 in eV
$1^3\Delta_g$ in VTZ ohne Davidson	11.1
$1^3\Delta_g$ in VTZ mit Davidson	10.6
$1^3\Delta_g$ in VDZ ohne Davidson	10.8
$1^3\Delta_g$ in VDZ mit Davidson	10.3

(7.6.3)

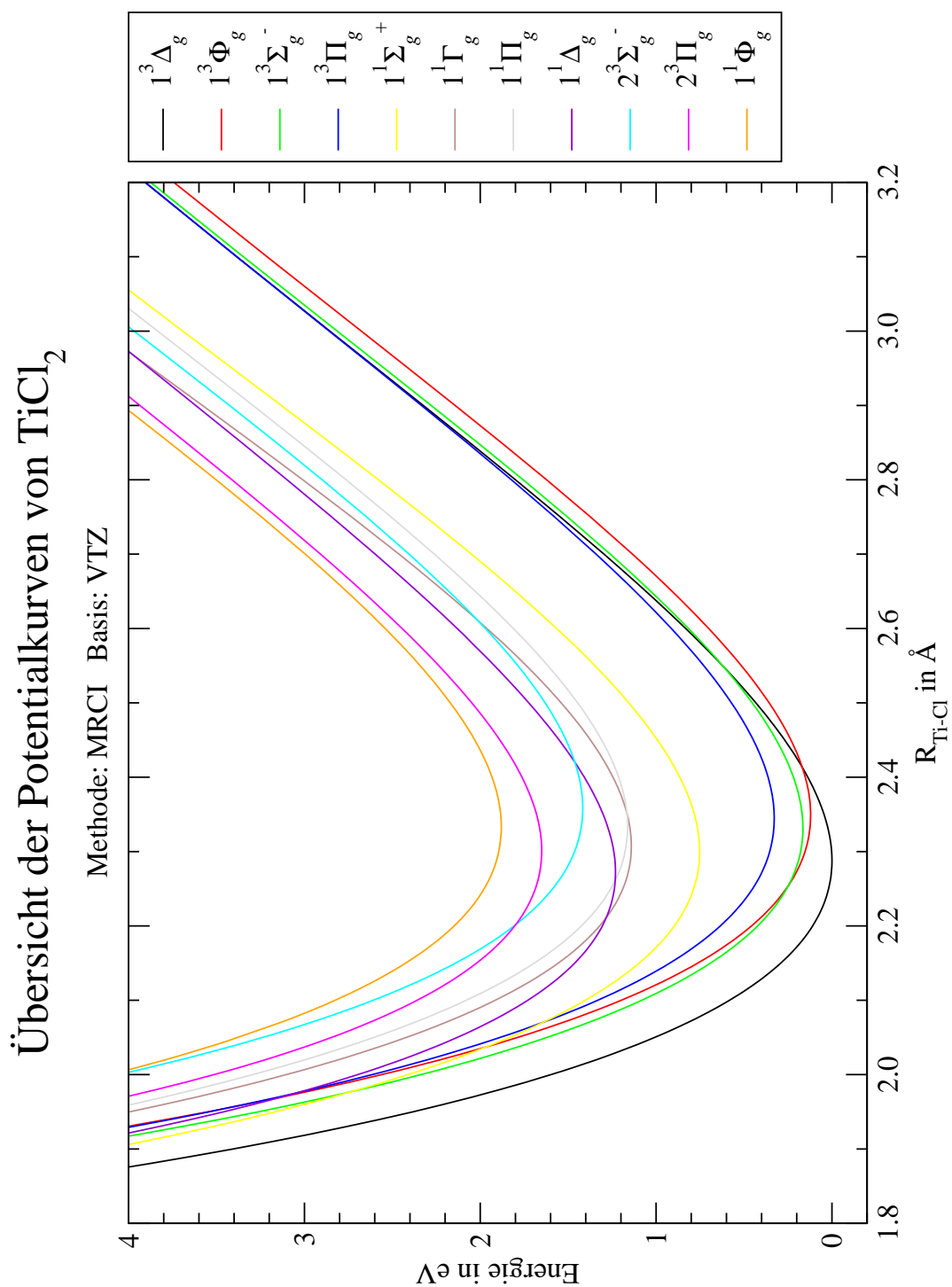


Abbildung 7.8: Die Potentialkurven für TiCl_2 bei symmetrischer Streckung

Zuletzt werden noch die **adiabatischen Anregungsenergien** angegeben, welche die Energie-Differenzen von Kurven-Minimum zum Kurven-Minimum des Grundzustands sind. Die Minima der hier betrachteten Zustände liegen alle im Bereich von 2.25Å bis 2.35Å für einen der identischen Ti-Cl-Abstände. Die **adiabatischen Anregungsenergien** lauten:

Zustand	VTZ-Basis	VDZ-Basis
$1^3\Delta_g$	-0-	-0-
$1^3\Phi_g$	0.12	0.13
$1^3\Sigma_g^-$	0.17	0.18
$1^3\Pi_g$	0.33	0.34
$1^1\Sigma_g^+$	0.75	0.79
$1^1\Gamma_g$	1.14	1.20
$1^1\Pi_g$	1.16	1.21
$1^1\Delta_g$	1.23	1.25
$2^3\Sigma_g^-$	1.42	1.44
$2^3\Pi_g$	1.65	1.65
$1^1\Phi_g$	1.88	1.94
$2^1\Sigma_g^+$	2.07	2.10
$2^1\Pi_g$	2.09	2.12
$2^1\Delta_g$	2.36	2.42
$3^1\Sigma_g^+$	4.04	4.10

(7.6.4)

7.6.2 Die antisymmetrische Frequenz

In diesem Abschnitt werden die Daten der Rechnungen zu Punkt ii) des Plans (Abschnitt 7.2) ausgewertet. Die antisymmetrischen Potentialkurven von TiCl_2 steigen gleichmäßig von der Gleichgewichtssymmetrie aus an, wobei ihre Form durchweg einer Parabel entspricht, genau wie in Abbildung 7.5. Die folgende Tabelle enthält die Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes:

Rechnung	Frequenz in cm^{-1}	Nullpunktsenergie in eV
$1^3\Delta_g$ in VTZ	470	0.029
$1^3\Delta_g$ in VDZ	471	0.029

(7.6.5)

7.6.3 Die Biege-Frequenz

Die Biege-Potentialkurve des Grundzustandes von TiCl_2 ist viel gleichmäßiger als die von TiF_2 , weshalb hier noch einmal ein Bild (Abbildung 7.9) gezeigt wer-

den soll. Auch in dieser Kurve tritt der in Abschnitt 7.3.3 erwähnte Sprung bei 0° auf, aber ansonsten gleicht die Kurve weit mehr einer Parabel, als die von TiF_2 aus Abbildung 7.6. Hier kann der Winkelbereich -20° bis 20° , aber ohne

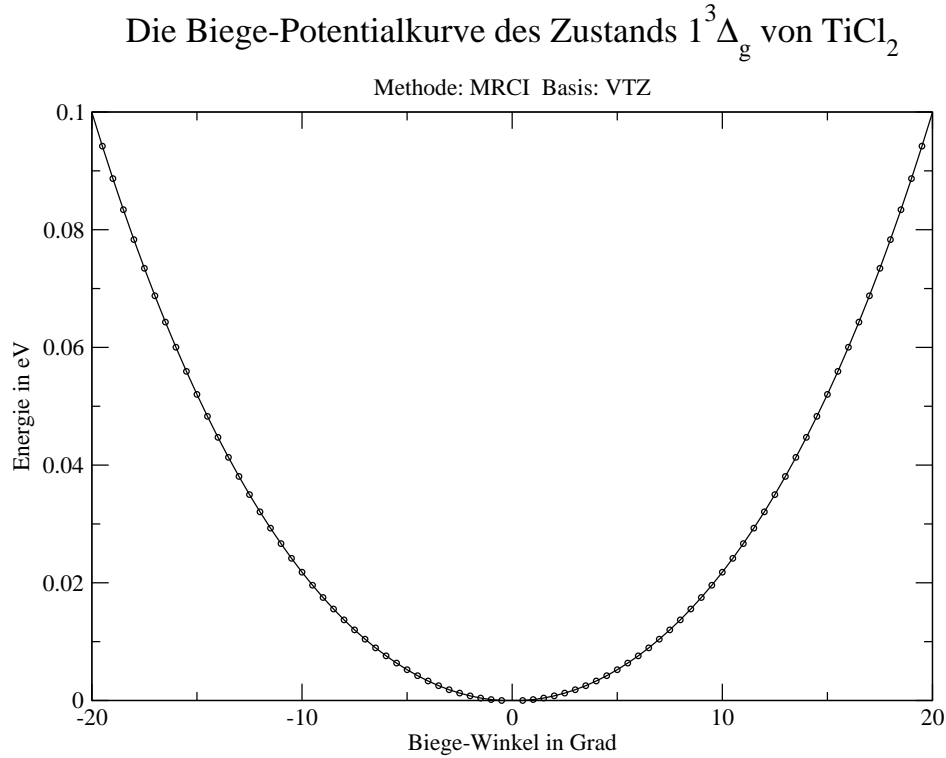


Abbildung 7.9: Die Biege-Potentialkurve des Grundzustands von TiCl_2

0° angefittet werden und nicht nur der Teilausschnitt bei TiF_2 . Aufgrund der Ursprungssymmetrie der Kurve wird an ein Polynom achten Grades:

$$U(q_b) \approx U(0) + \frac{U''}{2!} q_b^2 + \frac{U^{(iv)}}{4!} q_b^4 + \frac{U^{(vi)}}{6!} q_b^6 + \frac{U^{(viii)}}{8!} q_b^8 \quad (7.6.6)$$

angepasst. Die Normalkoordinate lautet $q_b = R_0\Delta\Theta$ und für R_0 wird der jeweilige Ti-Cl-Abstand im Gleichgewicht (siehe (7.6.1)) eingesetzt. Man erhält daraus:

Rechnung	Frequenz in cm^{-1}	Nullpunktsenergie in eV
$1^3\Delta_g$ in VTZ	100	0.006
$1^3\Delta_g$ in VDZ	102	0.006

(7.6.7)

Die erhaltenen Frequenzen für TiCl_2 sind durchweg ungefähr halb so groß, wie die TiF_2 -Frequenzen. Auch das TiCl_2 -Molekül ist im Rahmen dieser Betrachtung eindeutig linear.

7.6.4 Die Anregungsenergien

Die elektronischen Anregungsenergien des Moleküls im Gleichgewichtszustand sind besonders wichtig. Die folgende Tabelle enthält die Energien der ersten Zustände des Moleküls bei Verwendung der Basissätze VTZ und VDZ:

Zustand	VTZ-Basis $R_0 = 2.290\text{\AA}$	VDZ-Basis $R_0 = 2.290\text{\AA}$
$1^3\Delta_g$	-0-	-0-
$1^3\Phi_g$	0.17	0.19
$1^3\Sigma_g^-$	0.19	0.21
$1^3\Pi_g$	0.37	0.38
$1^1\Sigma_g^+$	0.75	0.79
$1^1\Gamma_g$	1.14	1.20
$1^1\Pi_g$	1.19	1.24
$1^1\Delta_g$	1.23	1.26
$2^3\Sigma_g^-$	1.48	1.51
$2^3\Pi_g$	1.65	1.66
$1^1\Phi_g$	1.90	1.97
$2^1\Sigma_g^+$	2.08	2.10
$2^1\Pi_g$	2.09	2.12
$2^1\Delta_g$	2.42	2.49
$3^1\Sigma_g^+$	4.05	4.12

(7.6.8)

Auch hier sind die Einteilchen-Energien der 6 für die Ligandenfeldtheorie wichtigen Orbitale interessant. Der Einteilchen-Anteil des TiCl_2 -Hamiltonians liefert für die verwendeten natürlichen Orbitale:

MCSCF-Konfig.	Basis	$e(1\delta_g)$	$e(1\pi_g)$	$e(1\sigma_g^+)$	$e(2\sigma_g^+)$
MC(Triplett)	VTZ	-0-	$0.72eV$	$-0.52eV$	$4.87eV$
MCR(Triplett)	VTZ	-0-	$0.71eV$	$-0.59eV$	$9.31eV$
MC(Triplett)	VDZ	-0-	$0.71eV$	$-0.51eV$	$4.83eV$
MCR(Triplett)	VDZ	-0-	$0.70eV$	$-0.58eV$	$9.26eV$

(7.6.9)

Wie bei TiF_2 haben die ersten 5 Orbitale eine MCSCF-Besetzungszahl von $\approx 0.40 = 2/5$, während die Besetzungszahl des zweiten σ -Orbitals sehr klein ist, weshalb seine Einteilchen-Energie wenig Aussagekraft hat, denn sie schwankt schon bei kleinsten Veränderungen recht stark. Wie bei TiF_2 ist die Reihenfolge dieser Einteilchen-Orbitale klar als:

$$e(1\sigma_g^+) < e(1\delta_g) < e(1\pi_g) \quad (< e(2\sigma_g^+)) \quad (7.6.10)$$

anzugeben, aber das Ligandenfeld ist deutlich schwächer, so daß die Aufspaltung ungefähr halb so groß, wie die des Fluorids ist.

7.7 Die Ligandenfeldtheorie für TiCl_2

Die Anwendung der hier entwickelten LFT auf TiCl_2 verläuft analog zu der bei TiF_2 aus Abschnitt 7.4. Es werden hier die selben Ausdrücke für die Energien, wie bei TiF_2 benutzt, welche aus Abschnitt 4.3.12 stammen. Die Energie-Ausdrücke für die ein- und zweifach vorkommenden Terme sind auch in (7.4.1) und (7.4.2) zu finden. Als Ausgangspunkt für die Bestimmung der Ligandenfeld-Parameter dienen die Anregungsenergien des Moleküls in Grundzustandsgeometrie aus (7.6.8), wobei die Ergebnisse der VTZ-Basis genommen werden. Zur Auswertung werden auch hier die Differenzen (7.4.3) benutzt und es werden Parameter genommen, die die meisten numerischen Energien reproduzieren können. Man erhält bei zu TiF_2 analoger Vorgehensweise die Parameter:

Parameter	Wert	
B	$0.0887eV$	
C	$0.333eV$	
e_π	$0.764eV$	
$\cos(\alpha)$	0.8461	
α	32.2°	(7.7.1)
K	$0.375eV$	
h_2	$0.065eV$	
g_2	$0.17eV$	
M	$1.22eV$	

Man sieht bereits, daß auch hier die B- und C-Werte nicht weit von denen für das freie Ti^{2+} -Ion liegen. Hier der Vergleich:

Parameter	num. TiCl_2 -Wert aus LFT	Ti^{2+} -Literatur-Wert	
B	$0.0887eV(715cm^{-1})$	$0.0862eV(695cm^{-1})$. (7.7.2)
C	$0.333eV(2686cm^{-1})$	$0.361eV(2910cm^{-1})$	

Es ergibt sich der selbe B-Wert, wie bei TiF_2 , der um etwa 3% über dem Ti^{2+} -Wert liegt, aber ein um etwa 8% größerer C-Wert, der bei TiF_2 nur 3.5% größer war. Es sollen noch die absoluten Werte der in den Parametern B, C, h_2 und g_2

enthaltenen Slater-Integrale (4.3.168) angegeben werden:

Slater-Integral	Wert in eV
$F^2 = R^2(3d, 3d, 3d, 3d)$	6.67eV(Literaturwert:6.75eV)
$F^4 = R^4(3d, 3d, 3d, 3d)$	4.20eV(Literaturwert:4.55eV)
$g^2 = R^2(3d, 3d, 4s, 4s)$	0.85eV
$h^2 = R^2(3d, 3d, 3d, 4s)$	1.02eV

(7.7.3)

Mit den Parametern aus (7.7.1) sagt die LFT die Energien in Tabelle (7.7.4) voraus, deren Übereinstimmung mit den numerischen Werten sicher als „sehr gut“ bezeichnet werden kann.

Zustand	Numerik	LFT
$1^3\Delta_g$	-0-	-0.02
$1^3\Phi_g$	0.17	0.17
$1^3\Sigma_g^-$	0.19	0.19
$1^3\Pi_g$	0.37	0.38
$1^1\Sigma_g^+$	0.75	0.75
$1^1\Gamma_g$	1.14	1.14
$1^1\Pi_g$	1.19	1.19
$1^1\Delta_g$	1.23	1.28
$2^3\Sigma_g^-$	1.48	1.48
$2^3\Pi_g$	1.65	1.64
$1^1\Phi_g$	1.90	1.90
$2^1\Sigma_g^+$	2.08	2.06
$2^1\Pi_g$	2.09	2.08
$2^1\Delta_g$	2.42	2.42
$3^1\Sigma_g^+$	4.05	4.45

(7.7.4)

Die TiCl_2 -Energien werden klar besser reproduziert, als die TiF_2 -Energien.

7.8 Diskussion und Vergleich mit bekannten Ergebnissen zu TiCl_2

Es folgt wieder der Vergleich mit den Ergebnissen aus [6], wobei der Vergleich hier im Schnellverfahren gemacht werden soll.

Anders als bei TiF_2 stimmt der Grundzustand von $1^3\Delta_g$ mit [6] sofort überein. Die Reihenfolge der dort angegebenen Zustände wird auch hier erhalten, aber die

Zahlenwerte sind völlig anders. Dies ist nicht verwunderlich, da MRCI schon genauer als DFT ist.

Bei der Grundzustandsgeometrie gilt wieder das zu TiF_2 gesagte und somit wird das Molekül als linear identifiziert, während in [6] wieder ein Biege-Potentialminimum bei 150.2° gefunden wird, welches nun jedoch von keinem Experiment bestätigt wird. Die Bindungslängen des linearen Moleküls im Grundzustand lauten im Vergleich:

Zustand	MRCI-Bindungslänge(VTZ) in Å	DFT-Bindungslänge in Å
$1^3\Delta_g$	2.290	2.232

(7.8.1)

Auch hier konnten keine experimentellen Werte gefunden werden, da jeweils nur das Dimer aus zwei Molekülen betrachtet wurde (Vorsicht mit publizierten Daten!).

Hier der Vergleich der Vibrationsfrequenzen mit [6]:

Frequenz	MRCI	DFT
$\nu_s(1^3\Delta_g)$	316cm^{-1}	336cm^{-1}
$\nu_a(1^3\Delta_g)$	470cm^{-1}	481cm^{-1}
$\nu_b(1^3\Delta_g)$	100cm^{-1}	imaginär

(7.8.2)

Man erkennt eine viel bessere Übereinstimmung als bei TiF_2 , da in [6] jedoch eine gebogene Geometrie tiefer in der Energie liegt, ist dort die Biege-Frequenz nicht zu ermitteln, was in dieser Arbeit besser gelingt.

Die in Tabelle III von [6] aufgelisteten adiabatischen Anregungsenergien werden auch hier nur in ihrer Reihenfolge bestätigt werden, aber die Zahlenwerte in dieser Arbeit (7.6.4) sind völlig anders.

Die Dissoziationsenergie des Moleküls in seinem Grundzustand $1^3\Delta_g$ wird wieder nach Abzug der Nullpunktsschwingung der symmetrischen Normalmode angegeben und stimmt diesmal viel besser mit [6] überein. Das experimentelle Ergebnis ist jedoch in diesem Fall sehr ungenau.

	MRCI mit Dav. in VTZ	DFT	Exp.
Dissoziationsenergie	10.6eV	10.5eV	$9.9 \pm 0.4\text{eV}$

(7.8.3)

Alles in allem ist TiCl_2 leichter zu rechnen als TiF_2 , obwohl der Rechenaufwand größer ist. Wie am Beispiel des Cl_2 -Moleküls festgestellt (siehe Abschnitt 7.1.2), werden die Frequenzen auch hier genauer als beim Flourid sein, denn beim Chlorid treten zwei vollbesetzte p-Schalen auf, die sich durch „überlagern“ besser einstellen können, während beim Flourid die p-Schale keine gleichwertigen Partner hat (siehe [28]).

7.9 Die Ergebnisse zu VF_2

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zu VF_2 vorgestellt. Die Auswertung wird analog zu TiF_2 durchgeführt, aber es gibt doch Unterschiede, denn hier ist ein 3d-Elektron mehr im MX_2 -System als bei TiF_2 , was nicht nur die LFT ändert sondern auch das Verhalten der numerischen Rechnungen. Die numerischen Rechnungen zu VF_2 brauchen mehr Rechenzeit, konvergieren schlechter und es gibt viel größere Root-Flipping-Probleme. Die Vermeidung von Symmetrie-Kontaminationen hat sich hier als ein sehr schwieriges Problem herausgestellt.

7.9.1 Die symmetrischen Potentialkurven

Auch bei VF_2 werden wieder zuerst die symmetrischen Potentialkurven der VTZ-Rechnung geplottet, wobei dazu wieder die ganzseitige Abbildung 7.10 gezeigt wird. Man erkennt, daß das System den Grundzustand $1^4\Sigma_g^-$ hat. Diese Wahl des Grundzustands ist recht sicher, da er mehr als 0.17eV unter dem darauf folgenden $1^4\Pi_g$ -Zustand liegt, was im Rahmen der möglichen Ungenauigkeit von 0.2eV ein guter Abstand ist, der jedoch im Extremfall noch überbrückt werden könnte.

Das Bild der symmetrischen Potentialkurven hat sich im Vergleich zu TiF_2 und TiCl_2 etwas verändert. Während bei den Titan-Verbindungen die Kurven relativ gleich verteilt waren, so erkennt man hier um den Gleichgewichtsabstand zwei relativ große Energielücken zwischen den Zuständen $1^4\Sigma_g^-$, $1^4\Pi_g$ und $1^4\Phi_g$, $1^4\Delta_g$ und den danach folgenden Zuständen. Der größere Abstand von $1^4\Sigma_g^-$, $1^4\Pi_g$, $1^4\Phi_g$, $1^4\Delta_g$ zu den restlichen Termen könnte daran liegen, daß im V^{2+} -Ion der Abstand zwischen dem Grundterm 1^4F und den folgenden Termen mit 1.4eV um 0.4eV größer ist als bei Ti^{2+} , denn diese vier Zustände ergeben sich aus dem 1^4F -Term von V^{2+} . Die Abstände dieser ersten 4 Zustände untereinander sind eine reine Konsequenz des Ligandenfeldes und werden im Rahmen der hier entwickelten LFT voll erklärt.

In der Abbildung erkennt man auch, daß manche Kurven abgeschnitten werden mußten. Diese enthalten Sprünge nach denen sie durchweg eine höhere Kurve beschreiben, welche offensichtlich zu einem höheren, als dem gewünschten Zustand gehört. Dieses Problem wurde bereits als **Root-Flipping**-Problem in Abschnitt 7.1.3 besprochen und ist nicht einfach lösbar. Man müsste zusätzliche angeregte Zustände simultan berechnen, damit **Molpro** auch den gesuchten dazwischenliegenden Zustand findet, aber es konnten eben nicht noch mehr Zustände berechnet werden, da das Programm so bereits „über dem Limit“ war. Das Auftreten dieser **Root-Flipping**-Probleme wird in diesem Abschnitt gleich im Rahmen der Dissoziationsenergie illustriert.

Zunächst werden wieder die Gleichgewichtsabstände der ersten (vier) Zustände in Tabelle (7.9.1) angegeben, wobei der Grundzustandswert jeweils mit

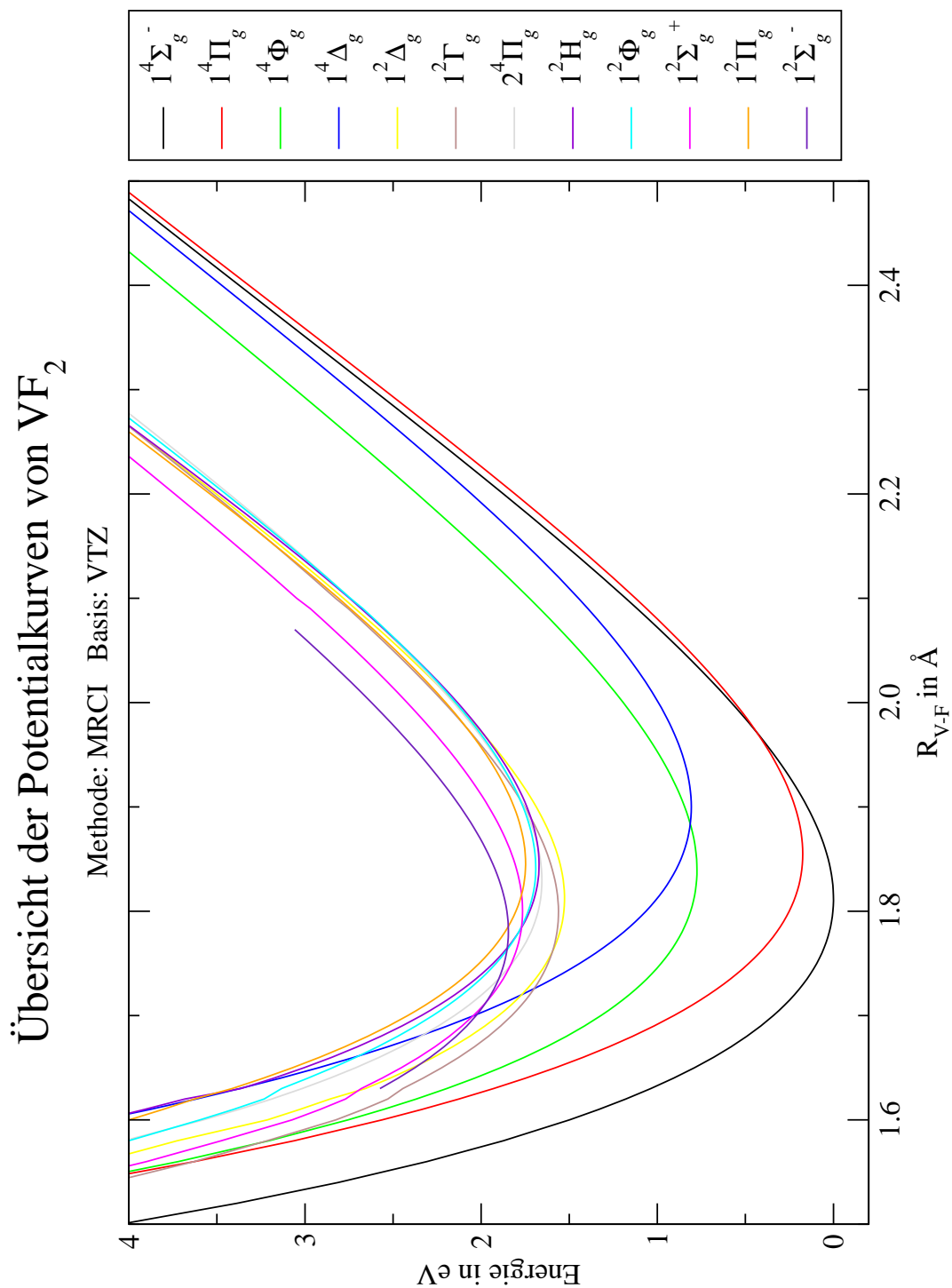


Abbildung 7.10: Die Potentialkurven für VF_2 bei symmetrischer Streckung

einem (*) gekennzeichnet ist.

Basis	$1^4\Sigma_g^-$	$1^4\Pi_g$	$1^4\Phi_g$	$1^4\Delta_g$
VTZ	1.81(0)*	1.85(5)	1.84(0)	1.90(0)
VDZ	1.81(5)*	1.86(0)	1.84(0)	1.90(5)

(7.9.1)

Auch hier vergrößert ein besetztes π_g -Orbital den Gleichgewichtsabstand (siehe Abschnitt 7.3.1). Der $1^4\Delta_g$ -Term stammt laut Abschnitt 4.4.2 allein von $\delta_g\pi_g^2$ ab und hat somit den größten Abstand. Die Konfigurationen, aus denen $1^4\Phi_g$ und $1^4\Pi_g$ gebildet werden haben alle ein besetztes π_g -Orbital, während in $1^4\Sigma_g^-$ wieder $\delta_g^2\sigma_g^+$ klar $\pi_g^2\sigma_g^+$ überwiegt und so den kürzesten Gleichgewichtsabstand hat. Auch wenn diese Überlegungen keine großen Änderungen zur Folge haben, ist doch der Trend klar erkennbar.

Es folgend die symmetrischen Vibrationsfrequenzen analog zur Vorgehensweise bei TiF_2 (siehe Abschnitt 7.3.1). Man erhält für die ersten vier Zustände:

Größe	$1^4\Sigma_g^-$	$1^4\Pi_g$	$1^4\Phi_g$	$1^4\Delta_g$
Abstand in Å	1.811	1.854	1.839	1.899
Frequenz in cm^{-1}	569	577	556	555
Nullpunktsenergie in eV	0.035	0.036	0.034	0.034

(7.9.2)

Die Frequenzen aus den VDZ-Rechnungen weichen um weniger als 1% von den obigen VTZ-Werten ab und werden nicht zusätzlich angegeben.

Nun weiter zu den Dissoziationsenergien, die auch analog zu TiF_2 in Abschnitt 7.3.1 bestimmt werden. Bevor die Tabelle der erhaltenen Werte angegeben wird, soll noch auf die hier gehäuft vorkommenden **Root-Flipping**-Probleme hingewiesen werden. Diese Probleme gibt es bei jedem Abstand, aber bei größeren Abständen häuft sich ihr auftreten stark. Der Verlauf der symmetrischen Potential-Kurve wird in Abbildung 7.11 gezeigt. Man erkennt klar, daß die abweichenden Punkte eine höhergelegene Kurve beschreiben.

Die Dissoziationsenergien müssen wegen den oben besprochenen Problemen aus Energien zu weniger großen Abständen bestimmt werden, da deren Werte genauer sind. Trotzdem ist es wichtig, daß wenigstens drei Punkte zu größeren Abständen gehören, da die erhaltene Dissoziationsenergie sonst viel zu klein ist. Die Energien um das Minimum werden jedoch die Form des gefitteten Morse-Potentials im wesentlichen bestimmen, aber das war schon bei TiF_2 und TiCl_2 mehr oder weniger der Fall. Man erhält somit die folgenden Dissoziationsenergien

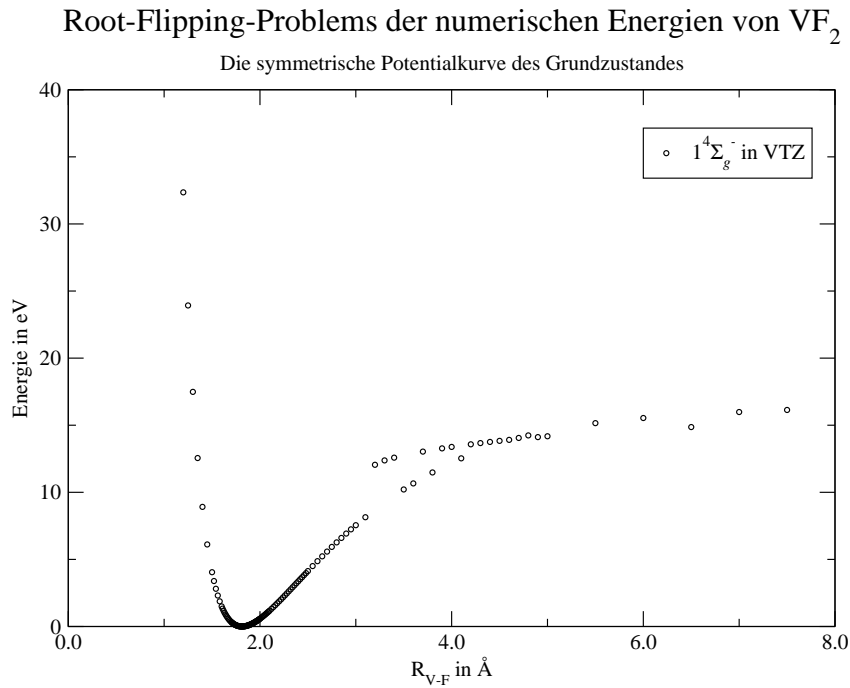


Abbildung 7.11: Root-Flipping-Problems bei VF₂

für den Grundzustand.

Rechnung	D_0 in eV
$1^4\Sigma_g^-$ in VTZ ohne Davidson	14.1
$1^4\Sigma_g^-$ in VTZ mit Davidson	13.3
$1^4\Sigma_g^-$ in VDZ ohne Davidson	14.7
$1^4\Sigma_g^-$ in VDZ mit Davidson	14.2

(7.9.3)

Zuletzt werden die **adiabatischen Anregungsenergien** angegeben, welche die Energie-Differenzen von Kurven-Minimum zum Kurven-Minimum des Grundzustands sind. Die Minima der hier betrachteten Zustände liegen alle im Bereich von 1.8Å bis 1.9Å für einen der identischen V-F-Abstände. Die **adiabatischen**

Anregungsenergien lauten:

Zustand	VTZ-Basis	VDZ-Basis
$1^4\Sigma_g^-$	−0−	−0−
$1^4\Pi_g$	0.17	0.18
$1^4\Phi_g$	0.77	0.77
$1^4\Delta_g$	0.81	0.82
$1^2\Delta_g$	1.53	1.59
$1^2\Gamma_g$	1.56	1.61
$2^4\Pi_g$	1.66	1.67
1^2H_g	1.67	1.75
$1^2\Phi_g$	1.69	1.75
$1^2\Sigma_g^+$	1.76	1.81
$1^2\Pi_g$	1.75	1.81
$1^2\Sigma_g^-$	1.85	1.89
\vdots	\vdots	\vdots
$2^4\Sigma_g^-$	2.94	1.87

(7.9.4)

7.9.2 Die antisymmetrische Frequenz

Hier werden die erhaltenen Frequenzen für die antisymmetrische Normalmode des Systems ausgerechnet. Die antisymmetrischen Potentialkurven werden auch hier nicht gezeigt, da sie nicht wirklich interessant sind (siehe Abbildung 7.5). Die antisymmetrischen Eigenfrequenzen erhält man zu:

Rechnung	Frequenz in cm^{-1}	Nullpunktsenergie in eV
$1^4\Sigma_g^-$ in VTZ	753	0.047
$1^4\Sigma_g^-$ in VDZ	745	0.046

(7.9.5)

Die erhaltenen antisymmetrischen Frequenzen liegen hier etwas dichter zusammen als bei TiF_2 , was zwar für eine genauere Rechnung spricht, aber keineswegs eine Garantie dafür ist. Tatsache ist, daß die Frequenzen der MX_2 -Moleküle nur aus extrem aufwendigen Rechnungen genauer bestimmt werden können.

7.9.3 Die Biege-Frequenz

Die Frequenz der Biege-Schwingung wird analog zu Abschnitt 7.6.3 ausgewertet. Die Biege-Potentialkurve von VF_2 ist offenbar noch flacher als die TiF_2 -Kurve. Auch dieses Molekül ist klar linear. Man erhält:

Rechnung	Frequenz in cm^{-1}	Nullpunktsenergie in eV
$1^4\Sigma_g^-$ in VTZ	148	0.009
$1^4\Sigma_g^-$ in VDZ	160	0.010

(7.9.6)

7.9.4 Die Anregungsenergien

Die folgende Tabelle enthält die Energien der ersten Zustände des Moleküls in der Gleichgewichtsgeometrie bei Verwendung der Basissätze VTZ und VDZ, wobei nicht alle Zustände zwischen dem Grundzustand und $2^4\Sigma_g^-$ bestimmt werden konnten, da **Molpro** offensichtlich überfordert war. So gibt es eine Lücke in den berechneten Energien. Es war nicht möglich, mehr korrekte Zustände mit **Molpro** zu berechnen, ohne die Grenze der maximalen Anzahl angeregter Zustände zu überschreiten. Die Energien wurden mit der Programm-Konfiguration **MCR** aus Abschnitt 7.2.1 berechnet, aber im Gegensatz zu den Rechnungen für die symmetrischen Potentialkurven wurden hier mehr Doublett-Zustände berechnet.

Die Anregungsenergien lauten (Werte in eV):

Zustand	VTZ-Basis $R_0 = 1.810\text{\AA}$	VDZ-Basis $R_0 = 1.815\text{\AA}$
$1^4\Sigma_g^-$	–0–	–0–
$1^4\Pi_g$	0.22	0.23
$1^4\Phi_g$	0.79	0.79
$1^4\Delta_g$	1.01	1.01
$1^2\Delta_g$	1.55	1.62
$1^2\Gamma_g$	1.56	1.61
$2^4\Pi_g$	1.66	1.67
$1^2\Phi_g$	1.70	1.75
1^2H_g	1.72	1.79
$1^2\Sigma_g^+$	1.76	1.80
$1^2\Pi_g$	1.79	1.85
$1^2\Sigma_g^-$	1.84	1.89
$2^2\Pi_g$	2.13	2.19
$2^2\Phi_g$	2.45	2.50
$2^2\Delta_g$	2.60	2.64
$2^2\Gamma_g$	2.85	2.91
\vdots	\vdots	\vdots
$2^4\Sigma_g^-$	3.01	3.02

(7.9.7)

Auch hier sind die Einteilchen-Energien der 6 für die Ligandenfeldtheorie wichtigen Orbitale interessant. Der Einteilchen-Anteil des VF_2 -Hamiltonians liefert für

die verwendeten natürlichen Orbitale:

MCSCF-Konfig.	Basis	$e(1\delta_g)$	$e(1\pi_g)$	$e(1\sigma_g^+)$	$e(2\sigma_g^+)$	
MC(Quadruplett)	VTZ	-0-	1.26eV	-0.03eV	7.59eV	
MCR(Quadruplett)	VTZ	-0-	1.25eV	-0.09eV	10.4eV	(7.9.8)
MC(Quadruplett)	VDZ	-0-	1.25eV	-0.001eV	7.56eV	
MCR(Quadruplett)	VDZ	-0-	1.23eV	-0.06eV	10.4eV	

Dabei haben die ersten 5 Orbitale eine MCSCF-Besetzungszahl von ≈ 0.6 , während die Besetzungszahl des zweiten σ -Orbitals sehr klein ist, weshalb seine Einteilchen-Energie wenig Aussagekraft hat, denn sie schwankt bei kleinsten Veränderungen recht stark. Die Energien der ersten 5 Orbitale können jedoch als echte Einteilchen-Energien angesehen werden und zeigen, daß die Aufspaltung zwischen δ und π nur etwas kleiner ist, als bei TiF_2 , während die Aufspaltung zwischen δ_g und $1\sigma_g^+$ nahezu verschwindet. Die energetische Reihenfolge der Orbitale lautet auch hier:

$$e(1\delta_g) < e(1\sigma_g^+) < e(1\pi_g) \quad (< e(2\sigma_g^+)) \quad . \quad (7.9.9)$$

Da im Rahmen der D_{2h} -Symmetrie die „+“-Komponente des zweidimensionalen δ_g -Orbitals mit dem σ_g^+ -Orbital nach der selben irred. Darstellung a_g transformiert, tritt diese Fast-Entartung in einer Symmetrie-Klasse auf und stellt somit ein großes Problem für auf Störungstheorie basierende Orbital-Algorithmen dar. Enthält die numerische Routine zur Erzeugung der natürlichen Orbitale keinen wirksamen Schutz gegen die Singularitäten bei Entartungen, so werden die erhaltenen Orbitale immer falsch sein. Insbesondere die in unserer Gruppe verwendete **BSR**-Methode reagiert sehr empfindlich auf diese Entartungen und liefert „unphysikalische“ Einteilchen-Energien, aber auch falsche Orbitale.

7.10 Die Ligandenfeldtheorie für VF_2

Die Theorie für die VX_2 -Moleküle ist komplizierter als die für die TiX_2 's. Die Ausgangs-Vielteilchen-Wellenfunktionen wurden in Abschnitt 4.4.2 angegeben und die Ausdrücke für die Energien von ein- und zweifach vorkommenden Termen findet man in Abschnitt 4.4.4. Diese theoretischen Energien sollen hier noch einmal wiederholt werden. Die Energien der einzeln vorkommenden Terme lauten:

$$\begin{aligned} 1E(^4\Phi_g(\delta_g\pi_g1\sigma_g^+)) &= K + e_\pi - 8B \\ 1E(^4\Delta_g(\delta_g\pi_g^2)) &= 2e_\pi - 15B \\ 1E(^2H_g(\delta_g^2\pi_g)) &= e_\pi - 6B + 3C \end{aligned} \quad (7.10.1)$$

und die Energien der zweifach auftretenden Terme sind:

$$\begin{aligned} 1/2E(^4\Pi_g) &= \frac{1}{2} \left(K + 2e_\pi - 8B \mp \sqrt{(K + 4B)^2 + 216\kappa^2 B^2} \right) \\ 1/2E(^4\Sigma_g^-) &= \frac{1}{2} \left(2K + 2e_\pi - B \mp \sqrt{(2e_\pi + 18\kappa^2 B - 9B)^2 + 144B^2} \right) \\ 1/2E(^2\Gamma_g) &= \frac{1}{2} \left(K + 2e_\pi + 5(C - B) + \kappa^2(C - 5B) + \sigma^2 g_2 + 4\kappa\sigma h_2 \mp \dots \right. \\ &\quad \left. \mp \sqrt{(2e_\pi - K - 13B + C - \kappa^2(C - 5B) - \sigma^2 g_2 - 4\kappa\sigma h_2)^2 + 24(\sigma h_2 - \kappa B)^2} \right) \end{aligned} \quad (7.10.2)$$

Dabei wurde der zusammengefasste Parameter:

$$K := e_{1\sigma} - 2A(1 - \kappa^2) + 2\sigma^2(f_0 - g_2) - 7\kappa^2 B \quad (7.10.3)$$

definiert. Es ist zu beachten, daß dieser K-Parameter von dem Parameter K des TiX_2 -Falles verschieden ist! Zur Bestimmung der ersten Parameter aus den numerischen Ergebnissen werden folgende Differenzen aus den ein- und zweifachen Termen benutzt:

$$\begin{aligned} x_1 &:= E(^4\Sigma_g^-) - E(^4\Phi_g) + \Delta_\sigma = \frac{15}{2} B \\ x_2 &:= E(^4\Pi_g) - E(^4\Phi_g) + \Delta_\pi = -\frac{1}{2} K + 4B \\ x_3 &:= E(^4\Sigma_g^-) - E(^4\Delta_g) + \Delta_\sigma = K - e_\pi + \frac{29}{2} B \\ x_4 &:= E(^4\Pi_g) - E(^4\Delta_g) + \Delta_\pi = \frac{1}{2} K - e_\pi + 11B \\ x_5 &:= E(^4\Delta_g) - E(^4\Phi_g) = -K + e_\pi - 7B \\ x_6 &:= 4\Delta_{4\Pi_g}^2 = (K + 4B)^2 + 216\kappa^2 B^2 \\ x_7 &:= 4\Delta_{4\Sigma_g^-}^2 = (2e_\pi + 18\kappa^2 B - 9B)^2 + 144B^2 \\ x_8 &:= E(^2H_g) - E(^4\Delta_g) = -e_\pi + 9B + 3C \end{aligned} \quad (7.10.4)$$

wobei die Definitionen:

$$\begin{aligned} \Delta_{4\Pi_g} &:= \frac{1}{2}(E(^2\Pi_g) - E(^4\Pi_g)) \\ \Delta_{4\Sigma_g^-} &:= \frac{1}{2}(E(^2\Sigma_g^-) - E(^4\Sigma_g^-)) \end{aligned} \quad (7.10.5)$$

gemacht wurden. Durch Kombination dieser Differenzen kann man nun wieder die meisten Parameter bestimmen. Man erhält:

Parameter	bestimmter Wert	
B	$0.0980eV$, (7.10.6)
C	$0.389eV$	
e_π	$1.340eV$	
$\cos(\alpha)$	0.77	
α	39.6°	
K	$0.43eV$	

wobei diese Parameter nach Auswertung der Differenzen (7.10.4) noch besser angepasst werden mußten, da offenbar die Ungenauigkeit von einem oder zwei der in den Differenzen verwendeten Energien einen negativen Effekt auf die Parameter hatte.

Nun fehlen noch die drei Parameter g_2 , h_2 und M , welche für die Energien der Doublets, bis auf 2H_g wichtig sind, die durch Lösung eines Eigenwertproblems der Dimension 2 bis 6 folgen. Für diese Terme ist eine andere Vorgehensweise sinnvoller, als die Bestimmung der Parameter aus Differenzen, da man es nun mit größeren Eigenwertproblemen als bei den obigen Termen zu tun hat und die theoretischen Energie-Ausdrücke nicht so einfach angegeben werden können. Zur Bestimmung der Mischintegrale g_2 und h_2 wählt man diese so, daß sie die Energien der Terme vom Typ ${}^2\Gamma_g$, ${}^2\Phi_g$, ${}^2\Sigma_g^-$ und ${}^2\Sigma_g^+$ möglichst genau wiedergeben. Der Parameter M kommt in diesen Termen nicht vor, da er nur für Konfigurationen mit zwei σ -Orbitalen (${}^2\Delta_g$, ${}^2\Pi_g$) gebraucht wird. Die beste Übereinstimmung wurde bei den Parameterwerten:

Parameter	bestimmter Wert	
h_2	$0.053eV$	(7.10.7)
g_2	$0.18eV$	

erzieht. Zuletzt bestimmt man mit den bis hierhin bekannten Parametern die Matrizen für die Terme vom Typ ${}^2\Delta_g$ und ${}^2\Pi_g$ und wählt den letzten Parameter:

$$M = e_\sigma + 2\kappa^2\sigma^2(f_0 + 2g_2) - (1 - \kappa^4)A + \sigma^4R_0 \quad (7.10.8)$$

so, daß möglichst viele ${}^2\Pi_g$'s und ${}^2\Delta_g$'s wiedergegeben werden, was mit dem Wert:

Parameter	bestimmter Wert	
M	$1.5eV$	(7.10.9)

am Besten gelingt. Die Ligandenfeldtheorie macht mit diesen Parametern Vorhersagen für die Energien, die aus Zuständen mit drei Elektronen in den Orbitalen

δ_g , π_g und $1\sigma_g^+$ folgen, was mehr Energien sind, als die Numerik errechnen konnte:

Zustand	Numerik(VTZ)	LFT
$1^4\Sigma_g^-$	-0-	-0.02
$1^4\Pi_g$	0.22	0.27
$1^4\Phi_g$	0.79	0.79
$1^4\Delta_g$	1.01	1.01
$1^2\Delta_g$	1.55	1.55
$1^2\Gamma_g$	1.56	1.51
$2^4\Pi_g$	1.66	1.65
$1^2\Phi_g$	1.70	1.70
1^2H_g	1.72	1.72
$1^2\Sigma_g^+$	1.76	1.81
$1^2\Pi_g$	1.79	1.92
$1^2\Sigma_g^-$	1.84	1.84
$2^2\Pi_g$	2.13	2.14
$2^2\Phi_g$	2.45	2.45
$2^2\Delta_g$	2.60	2.45
$3^2\Pi_g$	-	2.61
$2^2\Gamma_g$	2.85	2.77
$3^2\Delta_g$	-	2.97
$4^2\Pi_g$	-	2.95
$2^2\Sigma_g^+$	-	3.10
$2^4\Sigma_g^-$	3.01	3.06
$2^2\Sigma_g^-$	-	3.30
$3^2\Phi_g$	-	3.59
$3^2\Sigma_g^-$	-	4.11
$4^2\Delta_g$	-	4.27
$5^2\Pi_g$	-	4.57
$5^2\Delta_g$	-	5.66
$6^2\Pi_g$	-	6.05
$3^2\Sigma_g^+$	-	6.73

(7.10.10)

Die benutzten Parameterwerte waren:

Parameter	bestimmter Wert	
B	$0.0980eV$	
C	$0.389eV$	
e_π	$1.340eV$	
$\cos(\alpha)$	0.77	
α	39.6°	(7.10.11)
K	$0.43eV$	
h_2	$0.053eV$	
g_2	$0.18eV$	
M	$1.5eV$	

Zu den erhaltenen Racah-Parametern B und C findet man in der Literatur [18] folgende Werte:

Parameter	num. VF ₂ -Wert aus LFT	V ²⁺ -Literatur-Wert	
B	$0.0980eV(790cm^{-1})$	$0.0936eV(755cm^{-1})$	(7.10.12)
C	$0.389eV(3137cm^{-1})$	$0.404eV(3257cm^{-1})$	

Für den interessierten Leser seien noch die numerischen Werte der in den Parametern vorkommenden Slater-Integrale (4.3.168) angegeben:

Slater-Integral	Wert in eV	
$F^2 = R^2(3d, 3d, 3d, 3d)$	$7.53eV$ (Literaturwert: $7.41eV$)	
$F^4 = R^4(3d, 3d, 3d, 3d)$	$4.90eV$ (Literaturwert: $5.09eV$)	(7.10.13)
$g^2 = R^2(3d, 3d, 4s, 4s)$	$0.90eV$	
$h^2 = R^2(3d, 3d, 3d, 4s)$	$0.83eV$	

Diese Übereinstimmung mit den B und C-Werten des V²⁺-Ions entspricht dem des TiF₂-Falles, denn die aus der Numerik über die Ligandenfeldtheorie erhaltenen Parameter weichen weniger als 5% von denen des freien V²⁺-Ions ab. Dabei ist auch hier B größer und C kleiner geworden. Diese Veränderung ist üblich und hier sogar recht klein, da bei LFT-Rechnungen für Oktaeder- oder Tetraeder-Symmetrie üblicherweise eine Veränderung der B- und C-Werte des freien Ions von 14% angenommen wird. Da hier die Werte um weniger als 5% abweichen, kann man sagen, daß sich das Ion in dieser chemischen Umgebung kaum verändert. Das Ligandenfeld aus den zwei F⁻-Ionen ist sicherlich schwächer als das Feld aus 6 oder 4 Ladungen, wie im Oktaeder- oder Tetraeder-Fall, auch wenn die Ladungen hier etwas näher am Ion liegen, als das bei Komplexen der Fall ist.

Die Tatsache, daß die erhaltenen Racah-Parameter so nah an den Literaturwerten sind, ist ein Indiz für die Plausibilität der numerischen Rechnung, was nicht selbstverständlich ist. Diese numerischen Rechnungen liefern natürlich immer irgendeine Zahl als Ergebnis, aber man kann nicht ohne weiteres sehen, ob diese „in Ordnung“ ist. Die VF_2 -Rechnungen waren unter den 4 behandelten Fällen am kompliziertesten, da die Numerik sehr instabil war, was insbesondere für die Doublets gilt, die sich sehr verändern, sobald eine andere Zahl von angeregten Zuständen in der MRCI berechnet wird. Weicht der Drehimpuls der erhaltenen MCSCF-Zwischenzustände in nur geringfügigem Maße von der Ganzzahligkeit ab, so ergeben sich große Energie-Veränderungen und die MRCI-Rechnung hält die Zustände nicht immer sauber von Symmetrie-Kontaminationen.

7.11 Diskussion und Vergleich mit bekannten Ergebnissen zu VF_2

Auch die Ergebnisse für die VX_2 -Moleküle werden mit [6] verglichen. Bei VF_2 stimmen beide Arbeiten überein, daß es sich um ein lineares Molekül handelt, denn die DFT findet keine tieferen Energien als bei dem Bindungswinkel von 180° . Auch der Grundzustand $1^4\Sigma_g^-$ wird hier bestätigt. Die Bindungslängen lauten im Vergleich:

Zustand	MRCI-Bindungslänge(VTZ) in Å	DFT-Bindungslänge in Å
$1^4\Sigma_g^-$	1.811	1.763

(7.11.1)

Leider gibt es gerade für VF_2 im Grunde „gar keine“ experimentellen Daten. Die um 4-5pm unterschiedliche Bindungslänge kann meiner Meinung nach auf das Fehlen von (skalaren) relativistischen Effekten zurückgeführt werden, die in der DFT enthalten sind (siehe [6]). Die Verwendung sogenannter **effective core potentials (ECP's)** führt auf kleinere Bindungslängen, aber die Genauigkeit der aus ihnen folgenden Anregungsenergien läßt sogar beim einzelnen Atom sehr zu wünschen übrig. Die in Tabelle III von [6] angegebenen adiabatischen Anregungsenergien kommen hier zwar auch in dieser Reihenfolge vor, aber die Zahlenwerte stimmen nicht im Entferntesten mit den MRCI-Werten aus (7.9.4) überein.

Hier der Vergleich der Vibrationsfrequenzen mit [6]:

Frequenz	MRCI	DFT
$\nu_s(1^4\Sigma_g^-)$	569cm^{-1}	630cm^{-1}
$\nu_a(1^4\Sigma_g^-)$	753cm^{-1}	773cm^{-1}
$\nu_b(1^4\Sigma_g^-)$	148cm^{-1}	-

(7.11.2)

Genau wie im TiF_2 -Fall ist die Übereinstimmung nur moderat.

Die Dissoziationsenergie des Moleküls in seinem Grundzustand $1^4\Sigma_g^-$ wird wieder unter Berücksichtigung der Davidson-Korrektur und nach Abzug der Nullpunktsschwingung der symmetrischen Normalmode angegeben:

	MRCI mit Dav. in VTZ	DFT	Exp.
Dissoziationsenergie	13.26eV	13.26eV	(12eV)

(7.11.3)

Hier stimmen die Dissoziationsenergien sogar überein. Die in Klammern stehenden 12eV sind nur eine grobe Abschätzung, die nicht als Ergebnis angegeben wurde.

7.12 Die Ergebnisse zu VCl_2

Nun folgen die Ergebnisse des Dichlorids von Vanadium, die analog zu den VF_2 -Ergebnissen zu behandeln sind.

7.12.1 Die symmetrischen Potentialkurven

Auch hier wird wieder eine ganzseitige Abbildung 7.12 der symmetrischen Potentialkurven der VTZ-Rechnung gemacht. Der Grundzustand ist auch hier $1^4\Sigma_g^-$ und auch sonst gilt für diese Kurven im wesentlichen das zu VF_2 in Abschnitt 7.9.1 gesagte, wobei die Energie-Lücke zwischen den ersten vier Zuständen und den darauf folgenden hier noch größer ist. Die Schwierigkeiten mit Symmetrie-Kontaminationen und **Root-Flipping** sind hier sogar noch größer als bei VF_2 .

Es folgen die Gleichgewichtsabstände der ersten (vier) Zustände in Tabelle (7.12.1), wobei der Grundzustandswert jeweils mit einem (*) gekennzeichnet ist.

Basis	$1^4\Sigma_g^-$	$1^4\Pi_g$	$1^4\Phi_g$	$1^4\Delta_g$
VTZ	2.25(0)*	2.28(0)	2.26(5)	2.31(0)
VDZ	2.25(5)*	2.28(5)	2.27(0)	2.31(5)

(7.12.1)

Der Trend dieser Abstände entspricht wieder dem in Abschnitt 7.9.1 Gesagten.

Die symmetrischen Vibrationsfrequenzen werden analog zur Vorgehensweise bei TiF_2 (siehe Abschnitt 7.3.1) bestimmt und man erhält für die ersten vier Zustände:

Größe	$1^4\Sigma_g^-$	$1^4\Pi_g$	$1^4\Phi_g$	$1^4\Delta_g$
Abstand in Å	2.251	2.281	2.266	2.310
Frequenz in cm^{-1}	320	323	316	318
Nullpunktenergie in eV	0.02	0.02	0.02	0.02

(7.12.2)

Die Dissoziationsenergien müssen unter den selben Bedingungen, wie bei VF_2 bestimmt werden und man erhält:

Rechnung	D_0 in eV
$1^4\Sigma_g^-$ in VTZ ohne Davidson	10.1
$1^4\Sigma_g^-$ in VTZ mit Davidson	10.0
$1^4\Sigma_g^-$ in VDZ ohne Davidson	11.2
$1^4\Sigma_g^-$ in VDZ mit Davidson	10.5

(7.12.3)

Zuletzt werden, wie immer, die **adiabatischen Anregungsenergien** angegeben. Die Minima der hier betrachteten Zustände liegen alle ungefähr zwischen 2.2Å und 2.3Å für einen der identischen V-Cl-Abstände. Die **adiabatischen**

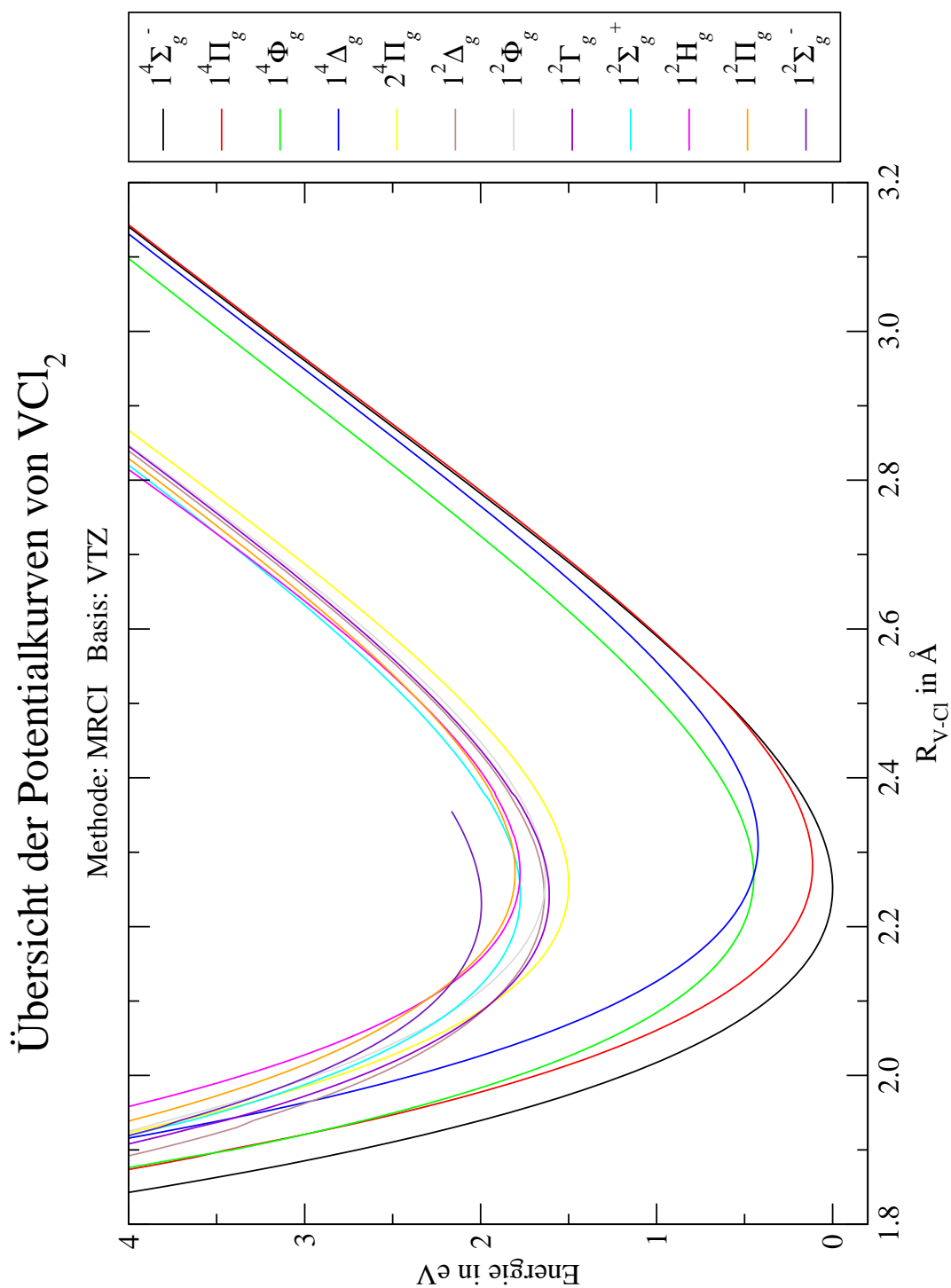


Abbildung 7.12: Die Potentialkurven für VCl_2 bei symmetrischer Streckung

Anregungsenergien lauten:

Zustand	VTZ-Basis	VDZ-Basis
$1^4\Sigma_g^-$	-0-	-0-
$1^4\Pi_g$	0.11	0.12
$1^4\Phi_g$	0.45	0.45
$1^4\Delta_g$	0.42	0.44
$2^4\Pi_g$	1.50	1.52
$1^2\Delta_g$	1.61	1.68
$1^2\Phi_g$	1.63	1.69
$1^2\Gamma_g$	1.62	1.67
$1^2\Sigma_g^+$	1.77	1.83
1^2H_g	1.78	1.86
$1^2\Pi_g$	1.80	1.87
$1^2\Sigma_g^-$	2.00	2.05
\vdots	\vdots	\vdots
$2^4\Sigma_g^-$	2.36	2.38

(7.12.4)

7.12.2 Die antisymmetrische Frequenz

Hier werden wieder die erhaltenen Frequenzen für die antisymmetrische Normalmode des Systems ausgerechnet und in Tabelle (7.12.5) aufgelistet.

Rechnung	Frequenz in cm^{-1}	Nullpunktsenergie in eV
$1^4\Sigma_g^-$ in VTZ	479	0.030
$1^4\Sigma_g^-$ in VDZ	476	0.029

(7.12.5)

Die erhaltenen Frequenzen unterscheiden sich kaum von denen des Vf_2 's.

7.12.3 Die Biege-Frequenz

Die Biege-Frequenz des Grundzustandes wird wie in Abschnitt 7.6.3 bestimmt und lautet in den beiden verwendeten Basen:

Rechnung	Frequenz in cm^{-1}	Nullpunktsenergie in eV
$1^4\Sigma_g^-$ in VTZ	110	0.007
$1^4\Sigma_g^-$ in VDZ	113	0.007

(7.12.6)

Die Biege-Potentialkurve von VCl_2 ist die Flachste von allen vier Molekülen.

7.12.4 Die Anregungsenergien

Die folgende Tabelle enthält die Energien der ersten Zustände des Moleküls bei Verwendung der Basissätze VTZ und VDZ, wobei auch hier nicht alle Zustände zwischen dem Grundzustand und $2^4\Sigma_g^-$ bestimmt werden konnten, da **Molpro** offensichtlich überfordert war. So gibt es eine Lücke in den berechneten Energien. Die Anregungsenergien lauten (Werte in eV):

Zustand	VTZ-Basis $R_0 = 2.250\text{\AA}$	VDZ-Basis $R_0 = 2.255\text{\AA}$
$1^4\Sigma_g^-$	-0-	-0-
$1^4\Pi_g$	0.13	0.13
$1^4\Phi_g$	0.45	0.45
$1^4\Delta_g$	0.48	0.49
$2^4\Pi_g$	1.50	1.52
$1^2\Gamma_g$	1.62	1.67
$1^2\Phi_g$	1.63	1.68
$1^2\Delta_g$	1.64	1.69
$1^2\Sigma_g^+$	1.78	1.83
1^2H_g	1.79	1.87
$1^2\Pi_g$	1.79	1.85
$2^2\Pi_g$	1.87	1.93
$1^2\Sigma_g^-$	2.00	2.06
$2^2\Gamma_g$	2.31	2.38
$2^2\Phi_g$	2.32	2.38
$2^4\Sigma_g^-$	2.37	2.39
$2^2\Delta_g$	2.39	2.44

(7.12.7)

Auch hier sind die Einteilchen-Energien der 6 für die Ligandenfeldtheorie wichtigen Orbitale interessant. Der Einteilchen-Anteil des VCl_2 -Hamiltonians liefert für die verwendeten natürlichen Orbitale:

MCSCF-Konfig.	Basis	$e(1\delta_g)$	$e(1\pi_g)$	$e(1\sigma_g^+)$	$e(2\sigma_g^+)$
MC(Quadruplett)	VTZ	-0-	0.64eV	+0.11eV	6.92eV
MCR(Quadruplett)	VTZ	-0-	0.63eV	+0.06eV	15.32eV
MC(Quadruplett)	VDZ	-0-	0.64eV	+0.12eV	6.90eV
MCR(Quadruplett)	VDZ	-0-	0.62eV	+0.08eV	15.34eV

(7.12.8)

Für diese Einteilchen-Orbitale gilt das in Abschnitt 7.9.4 für die VF_2 -Orbs. gesagte, aber hier liegt das σ -Orbital über dem δ -Orbital. Somit gilt hier die Rei-

henfolge:

$$e(1\delta_g) < e(1\sigma_g^+) < e(1\pi_g) \quad (< e(2\sigma_g^+)) \quad , \quad (7.12.9)$$

welche bei diesen Proportionen auch nicht mit der Standard-LFT erklärbar ist. Der Vergleich zwischen den Ligandenfeld-Aufspaltungen in VF_2 und VCl_2 führt auf das selbe Ergebnis wie bei den Titan-Dihalogeniden, nämlich daß die Fluoride ein deutlich stärkeres Ligandenfeld besitzen, als die Chloride. Auch bei VCl_2 liegen die δ -Orbitale nah an den σ -Orbitalen, aber das Problem der Fast-Entartungen ist hier bei weitem nicht so groß wie bei VF_2 .

7.13 Die Ligandenfeldtheorie für VCl_2

Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Parameter für die LFT von VCl_2 läuft analog zu der bei VF_2 . In (7.13.1) folgen die Parameter-Werte, welche die meisten der numerisch berechneten Energien reproduzieren und mit ihnen können Energien von Termen extrapoliert werden, die durch die Numerik nicht bestimmt werden konnten, wie das schon bei VF_2 geschehen ist.

Parameter	bestimmter Wert
B	$0.0980eV$
C	$0.3993eV$
e_π	$0.770eV$
$\cos(\alpha)$	0.899
α	25.9°
K	$0.054eV$
h_2	$0.035eV$
g_2	$0.11eV$
M	$0.76eV$

(7.13.1)

Die Genauigkeit dieser Terme wird jedoch nicht gut sein, da es durchweg recht hoch liegende Terme sind, in denen der Einfluß höherer Schalen wichtig wird. Auch hier wieder der Vergleich der erhaltenen B- und C-Parameter mit den Literaturwerten:

Parameter	num. VCl_2 -Wert aus LFT	V^{2+} -Literatur-Wert
B	$0.0980eV(790cm^{-1})$	$0.0936eV(755cm^{-1})$
C	$0.3993eV(3220cm^{-1})$	$0.404eV(3257cm^{-1})$

(7.13.2)

Auffällig ist, daß auch hier die beiden B-Werte für VF_2 und VCl_2 identisch sind, genau wie bei TiF_2 und $TiCl_2$! Der B-Wert ist, wie bei VF_2 etwa 5% über dem Literaturwert, aber diesmal entspricht der C-Wert bis auf etwa 1% dem Literaturwert. Bei VF_2 war der C-Wert größer, aber im Gegensatz zu den beiden TiX_2 -Molekülen sind die C-Werte hier kleiner als der Literaturwert. Wer die Größe der in den Parametern vorkommenden Slater-Integrale (4.3.168) wissen will, findet diese in der folgenden Tabelle:

Slater-Integral	Wert in eV
$F^2 = R^2(3d, 3d, 3d, 3d)$	$7.60eV$ (Literaturwert: $7.41eV$)
$F^4 = R^4(3d, 3d, 3d, 3d)$	$5.03eV$ (Literaturwert: $5.09eV$)
$g^2 = R^2(3d, 3d, 4s, 4s)$	$0.55eV$
$h^2 = R^2(3d, 3d, 3d, 4s)$	$0.5478eV$

(7.13.3)

Der nächste Schritt besteht wieder in der Vorhersage der Energien aus den bestimmten Parametern. In der folgenden Tabelle (7.13.4) sind die vorhergesagten Energien im Vergleich zu den numerisch berechneten Energien aufgelistet.

Zustand	Numerik(VTZ)	LFT
$1^4\Sigma_g^-$	-0-	-0.01
$1^4\Pi_g$	0.13	0.13
$1^4\Phi_g$	0.45	0.45
$1^4\Delta_g$	0.48	0.48
$2^4\Pi_g$	1.50	1.50
$1^2\Gamma_g$	1.62	1.61
$1^2\Phi_g$	1.63	1.64
$1^2\Delta_g$	1.64	1.63
$1^2\Sigma_g^+$	1.78	1.82
1^2H_g	1.79	1.79
$1^2\Pi_g$	1.79	1.89
$2^2\Pi_g$	1.87	1.98
$1^2\Sigma_g^-$	2.00	2.00
$2^2\Gamma_g$	2.31	2.31
$2^2\Phi_g$	2.32	2.29
$2^4\Sigma_g^-$	2.37	2.38
$2^2\Delta_g$	2.39	2.34
$3^2\Pi_g$	-	2.40
$2^2\Sigma_g^+$	-	2.58
$3^2\Delta_g$	-	2.59
$4^2\Pi_g$	-	2.72
$2^2\Sigma_g^-$	-	2.72
$3^2\Phi_g$	-	3.55
$3^2\Sigma_g^-$	-	3.84
$4^2\Delta_g$	-	3.84
$5^2\Pi_g$	-	3.99
$5^2\Delta_g$	-	5.48
$6^2\Pi_g$	-	5.75
$3^2\Sigma_g^+$	-	6.30

(7.13.4)

Die Übereinstimmung der von der Theorie gelieferten Werte mit der Numerik ist natürlich nicht 100%-ig, aber trotzdem erstaunlich gut. Nur die Energie des $1^2\Pi_g$ -Zustands stimmt nicht so recht überein. Der Grund dafür kann jedoch auch in der Numerik liegen, die empfindlich auf die Anzahl der gerechneten Zustände reagiert, wenn nicht alle Terme gerechnet werden, die aus den einbezogenen Konfigurationen konstruiert werden können. Eine andere Rechnung könnte durchaus eine Änderung von bis zu 0.2eV bringen, was ja bereits in Abschnitt 7.1.3 diskutiert wurde.

7.14 Diskussion und Vergleich mit bekannten Ergebnissen zu VCl_2

Das VCl_2 -Molekül ist hier und in [6] linear und auch der Grundzustand wurde übereinstimmend als $1^4\Sigma_g^-$ identifiziert. Die Bindungslängen lauten im Vergleich:

Zustand	MRCI-Bindungslänge(VTZ) in Å	DFT-Bindungslänge in Å
$1^4\Sigma_g^-$	2.250	2.181

(7.14.1)

Es existieren auch hier keine experimentellen Daten für das VCl_2 -Molekül, sondern nur für das Dimer V_2Cl_4 , welches eine VCl -Bindungslänge von 2.172Å hat, die in [6] fälschlicherweise als VCl_2 -Bindungslänge angegeben wird. Auch hier übersteigt die MRCI-Bindungslänge den DFT-Wert, nämlich um 7pm , was u.a. auf relativistische Effekte zurückzuführen ist.

Auch hier stimmen die in Tabelle III von [6] angegebenen adiabatischen Anregungs-Energien nur bezüglich der Reihenfolge mit der MRCI überein, aber die Zahlenwerte weichen total von (7.12.4) ab.

Hier der Vergleich der Vibrationsfrequenzen mit [6]:

Frequenz	MRCI	DFT
$\nu_s(1^4\Sigma_g^-)$	320cm^{-1}	345cm^{-1}
$\nu_a(1^4\Sigma_g^-)$	479cm^{-1}	492cm^{-1}
$\nu_b(1^4\Sigma_g^-)$	110cm^{-1}	48cm^{-1}

(7.14.2)

Auch das Dichlorid von Vanadium stimmt besser mit dem DFT-Ergebnis überein als das Difluorid.

Die Dissoziationsenergie des Moleküls in seinem Grundzustand $1^4\Sigma_g^-$ wird wieder unter Berücksichtigung der Davidson-Korrektur und nach Abzug der Nullpunktsschwingung der symmetrischen Normalmode angegeben:

	MRCI mit Dav. in VTZ	DFT	Exp.
Dissoziationsenergie	9.98eV	9.48eV	9.99eV

(7.14.3)

Die Dissoziationsenergie stimmt hier sogar bis auf 0.01eV mit dem experimentellen Wert aus [48] überein.

Kapitel 8

Zusammenfassung, Kritik und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die vier MX_2 -Systeme:

- i) TiF_2 und TiCl_2
- ii) VF_2 und VCl_2

betrachtet. Es wurden Grundzustände und deren Symmetrien bestimmt, sowie jeweils die symmetrische, die antisymmetrische und die Biege-Potentialkurve zur Bestimmung der Frequenzen der Normalschwingungen. Die symmetrische Potentialkurve wurde auch für möglichst große Abstände gerechnet, um die Dissoziationsenergie des Systems zu bestimmen. Aus diesem Datenmaterial wurden ferner die Anregungsenergien bei erlaubten Bindungslängen-Änderungen, die sogenannten adiabatischen Anregungsenergien, bestimmt und das für zahlreiche viele angeregte Zustände. Der wichtigste Teil dieser Arbeit ist jedoch die Berechnung und theoretische Analyse der vertikalen Anregungsenergien dieser Systeme. Es wurde eine Ligandenfeldtheorie speziell für diese Systeme aufgestellt, deren Vorhersagen mit numerisch berechneten Daten verglichen wurde. Diese Ligandenfeldtheorie muß die ligandeninduzierte 3d-4s-Hybridisierung und die Konfigurationswechselwirkung mit einbeziehen, um die numerisch berechneten Energien reproduzieren zu können. Die Reproduktion dieser Anregungsenergien gelingt **erstaunlich gut** und es werden sogar die Literaturwerte der Racah-Parameter B und C des jeweiligen freien M^{2+} -Ions mit einer Abweichung von höchstens 7% erhalten (in klassischen LFT-Anwendungen liegt die Abweichung bei $\approx 14\%$). Der ds-Hybridisierungswinkel wurde zu 25.9° - 36.7° ermittelt.

Die entwickelte Ligandenfeldtheorie kann sowohl auf experimentelle wie auf numerische Ergebnisse angewendet werden, doch aufgrund des fast völligen Fehlens von spektroskopischen Daten zu diesen Molekülen entspricht die numerische

Rechnung einem Vorhersage-Versuch von experimentellen Daten. Da solche Unternehmungen sehr heikel sind, dient die parallel entwickelte Ligandenfeldtheorie auch zur Orientierung in der Menge der erhaltenen Zahlen.

Bei der sorgfältigen Berechnung der MX_2 -Energien fällt auf, daß die hier verwendeten numerischen Methoden und Programme an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit sind. Zur Berechnung der Energien wurden sogenannte **ab-initio**-Methoden verwendet. Nach der Erzeugung möglichst genauer Ausgangsorbitale vom NO-Typ über die MCSCF-Methode benutzt man diese als Ausgangspunkt für eine nachfolgende MRCI-Rechnung, die die Energien liefert. Zur Kalibration der Rechnung vergleicht man Anregungs- und Ionisierungsenergien der M-Atome und X_2 -Moleküle mit experimentellen Daten. Dabei erhält man einen maximalen Fehler von 0.2eV, der für dieses System zwar recht groß ist, aber von keiner anderen Arbeit übertroffen wird. Somit ist die vorliegende Arbeit trotz aller Probleme die genaueste (und ausführlichste) zu diesem Thema.

8.2 Erkenntnisse aus der Betrachtung

Die erfolgreiche Reproduktion der Energien dieser MX_2 -Systeme mit der hier entwickelten Ligandenfeldtheorie führt auf eine Erkenntnis bezüglich des Verhaltens von Übergangsmetallen in chemischen Umgebungen. Der Grund für das Scheitern der normalen Ligandenfeldtheorie bei der Beschreibung dieser Atome oder Ionen in Umgebungen mit einer anderen als der Oktaeder- oder Tetraeder-Symmetrie ist die Mischung des 4s-Orbitals mit einem Partner aus der 3d-Schale. Die Standard-Ligandenfeldtheorie geht von exakter Oktaeder- bzw. Tetraeder-Symmetrie aus in der der Überlapp zwischen dem 4s-Orbital und jedem der fünf 3d-Orbitale identisch Null ist. Im zweiten Schritt wird dann meistens ein Störungspotential einbezogen, welches die Oktaeder (O_h)- bzw. Tetraeder (T_d)-Symmetrie auf die gewünschte kleinere Symmetrie des realen Systems drückt. Bei dieser Vorgehensweise wird fast immer die wichtige **ligandeninduzierte 3d-4s-Hybridisierung** des Metall-Atoms vergessen. Die nachträgliche Implementati-on dieses Effekts ist möglich und nötig, da sonst falsche Energie-Reihenfolgen resultieren. Dieser Effekt bewirkt eine signifikante Energie-Absenkung des d_{z^2} -Orbitals, da er es den Elektronen erlaubt, den negativen Ladungen der Liganden auszuweichen, indem sie aus den ladungsnahen z^2 -Keulen des d_{z^2} -Orbitals in seinen $x^2 + y^2$ -Ring flüchten. Der $x^2 + y^2$ -Ring „bläht“ sich dabei durch Überlagerung mit dem 4s-Orbital auf, während die z^2 -Keulen kleiner werden. Diese Formveränderung ist noch einmal in Abbildung 8.1 illustriert. Der Mischungswinkel zwischen dem 3d σ - und dem 4s-Orbital ist insbesondere bei den hier vorliegenden MX_2 -Molekülen keine kleine Störung, sondern er bestimmt in großen Teilen die Energie-Reihenfolge der Zustände über veränderte Coulomb- und Austausch-Matrixelemente sowie zusätzliche Konfigurations-Wechselwirkungen. Während die Deformation des d_σ -Orbitals schon länger vermutet wurde [3], [4] ist der

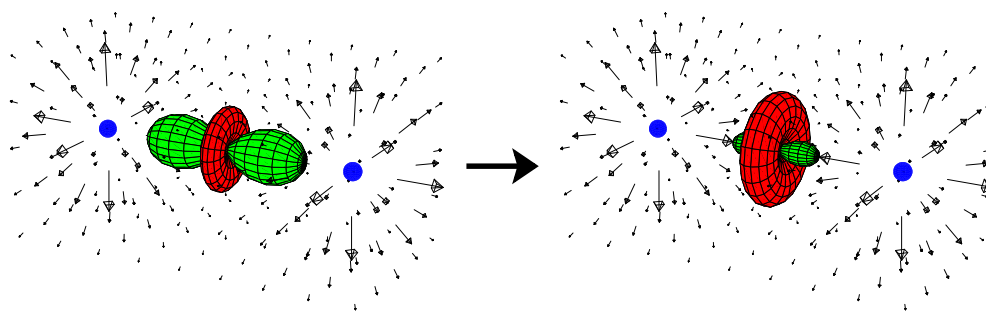


Abbildung 8.1: Der Einfluß der 3d-4s-Hybridisierung

Einfluß der veränderten Konfigurationswechselwirkung bei den hier betrachteten Systemen nie quantitativ analysiert worden.

Bei Rechnungen zu Übergangsmetallen in chemischer Umgebung sollte daher immer geprüft werden, ob das 4s-Orbital mit einbezogen werden muß, denn nur bei exakter Oktaeder- (Tetraeder-) Symmetrie tritt diese Mischung nicht auf. Die Idealisierung, die mit der Annahme dieser Symmetrien einhergeht, ist sehr zerbrechlich, denn schon bei relativ schwachen symmetrie-brechenden Feldern findet die erwähnte Hybridisierung statt. Diese Eigenschaft gilt für alle Übergangsmetalle der ersten Reihe und ist insbesondere auch für Ketten oder allgemein für Cluster aus diesen Atomen wichtig.

8.3 Kritik und Ausblick

Das große Problem dieser Arbeit war der numerische Teil. Zur ausführlichen Berechnung der Energien standen nur bedingt geeignete Programme zur Verfügung. Die Erstellung eines geeigneten Programms und gleichzeitige numerische und theoretische Bearbeitung dieser Problem-Moleküle sprengt definitiv den Rahmen der Möglichkeiten eines einzelnen Doktoranden. Aus diesem Grunde konnten auch keine weiteren Moleküle, wie CrX_2 , NiX_2 , CoX_2 , CuX_2 usw. bearbeitet werden, obwohl die Theorie dieser Moleküle vorliegt, da die numerischen Probleme daraus ein nahezu aussichtsloses Unterfangen machen.

Die Betrachtung dieser Systeme führt auf das Know-How, um eine Reihe weiterer Systeme zu bearbeiten, die sicherlich interessanter in der Anwendung sind, wie zum Beispiel Ketten oder allgemein Cluster aus Übergangsmetallen. Besonders interessant wäre es, mit diesem theoretischen Hintergrund eine lineare Kette aus Übergangsmetall-Atomen zu betrachten, wobei jedoch verbesserte numerische Programme nötig wären und auch andere physikalische Größen, wie die Leitfähigkeit, in den Vordergrund rücken.

Anhang A

A.1 Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten von $C_{\infty v}$

Hier sollen die CG's von $C_{\infty v}$ aus Abschnitt 3.4.4 nocheinmal zusammengefasst werden. Die CG's für die Kopplung zweier eindimensionaler Darstellungen lauten:

$$\begin{aligned}
 \Sigma^-(\psi) \times \Sigma^-(\phi) &= \Sigma^+(\Psi): \Psi = \psi \cdot \phi \\
 \Sigma^+(\psi) \times \Sigma^-(\phi) &= \Sigma^-(\Psi): \Psi = \psi \cdot \phi \\
 \Sigma^-(\psi) \times \Sigma^+(\phi) &= \Sigma^-(\Psi): \Psi = \psi \cdot \phi \\
 \Sigma^+(\psi) \times \Sigma^+(\phi) &= \Sigma^+(\Psi): \Psi = \psi \cdot \phi
 \end{aligned} \tag{A.1.1}$$

Es folgen die CG's für die Kopplung einer zweidimensionalen mit einer eindimensionalen Darstellung (**Fall 1+2**):

$$E_n(\psi_1, \psi_2) \times \Sigma^+(\phi) = E_n(\Psi_1, \Psi_2) : (\Psi_1, \Psi_2) = (\psi_1\phi, \psi_2\phi) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{A.1.2}$$

$$E_n(\psi_1, \psi_2) \times \Sigma^-(\phi) = E_n(\Psi_1, \Psi_2) : (\Psi_1, \Psi_2) = (\psi_1\phi, \psi_2\phi) \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{A.1.3}$$

Zuletzt noch die CG's für die Kopplung zweier zweidimensionaler Darstellungen mit ganzzahligen Indizes k, l, m .

$$\underline{E_k(\psi_1, \psi_2) \times E_l(\phi_1, \phi_2) = E_{|k-l|}(\Psi_1^{(|k-l|)}, \Psi_2^{(|k-l|)}) \oplus E_{k+l}(\Psi_1^{(k+l)}, \Psi_2^{(k+l)})}:$$

$$\begin{aligned}
 & \left(\Psi_1^{(|k-l|)}, \Psi_2^{(|k-l|)}, \Psi_1^{(k+l)}, \Psi_2^{(k+l)} \right) = \dots \\
 & \dots = (\psi_1\phi_1, \psi_1\phi_2, \psi_2\phi_1, \psi_2\phi_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.1.4}
 \end{aligned}$$

$$\underline{E_m(\psi_1, \psi_2) \times E_m(\phi_1, \phi_2) = \Sigma^+(\Psi^{(\Sigma^+)}) \oplus \Sigma^-(\Psi^{(\Sigma^-)}) \oplus E_{2m}(\Psi_1^{(2m)}, \Psi_2^{(2m)})}:$$

$$\left(\Psi^{(\Sigma^+)}, \Psi^{(\Sigma^-)}, \Psi_1^{(2m)}, \Psi_2^{(2m)} \right) = \dots$$

$$\dots = (\psi_1\phi_1, \psi_1\phi_2, \psi_2\phi_1, \psi_2\phi_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.1.5})$$

$$\underline{E_m(\psi_1, \psi_2) \times E_m(\psi_1, \psi_2) = \Sigma^+(\Psi^{(\Sigma^+)}) \oplus E_{2m}(\Psi_1^{(2m)}, \Psi_2^{(2m)})}:$$

$$\left(\Psi^{(\Sigma^+)}, \Psi_1^{(2m)}, \Psi_2^{(2m)} \right) = (\psi_1^2, \psi_1\psi_2, \psi_2^2) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.1.6})$$

Literaturverzeichnis

- [1] F. J. Grieman S. H. Ashworth and J. M. Brown. Determination of the structure and electronic ground state of nickel dichloride. *J. Chem. Phys.*, 104(1):48, 1996.
- [2] N. M. Lakin M. P. Barnes, R. T. Carter and J. M. Brown. Observation and analysis of rotational and nuclear hyperfine structure in bands of the red system of copper dichloride. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 89(17):3205, 1993.
- [3] D. M. Gruen C. W. DeKock. Electronic absorption spectra of the gaseous 3d transition-metal dichlorides. *J. Chem. Phys.*, 44(12):4387–4398, 1966.
- [4] D. M. Gruen C. W. DeKock. Charge-transfer spectra of matrix-isolated 3d transition-metal dichlorides. *J. Chem. Phys.*, 49(10):4521–4526, 1968.
- [5] T. C. James J. T. Hougen, G. E. Leroi. Application of ligand field theory to the electronic spectra of gaseous CuCl_2 , NiCl_2 and CoCl_2 . *J. Chem. Phys.*, 34(5):1670–1677, 1961.
- [6] W. H. E. Schwarz S. G. Wang. Density functional study of first row transition metal dihalides. *J. Chem. Phys.*, 109(17):7252–7262, 1998.
- [7] N. S. Ostlund A. Szabo. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publ., 1982.
- [8] M. Hamermesh. *Group theory and its application to physical problems*. Dover Publ., 1989.
- [9] I. G. Kaplan. *Symmetry of Many-Elektron Systems*. Academic Press, 1975.
- [10] Y. Onodera T. Inui, Y. Tanabe. *Group Theory and Its Application in Physics*. Springer, 1990.
- [11] V. A. Fock. Zur Theorie des Wasserstoffatoms. *Z. Phys.*, 98:145, 1935.
- [12] E. D. Trifonov M. I. Petrashen. *Applications of Group Theory to Quantum Mechanics*. Iliffe London, 1969.

- [13] R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schtz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and H.-J. Werner. Molpro, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.1, 2002.
- [14] R. D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press, 1981.
- [15] C. D. H. Chisholm. *Group theoretical techniques in quantum chemistry*. Academic Press, 1976.
- [16] E. M. Lifschitz L. D. Landau. *Lehrbuch der theoretischen Physik*. Harri Deutsch Verlag, 1974. Band 3, Quantenmechanik.
- [17] H. Bethe. Termaufspaltung in Kristallen. *Ann. Phys.*, 3:133–208, 1929.
- [18] H. Kamimura S. Sugano, Y. Tanabe. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press, 1970.
- [19] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, 1982. siehe 3.3 und 3.6.
- [20] J. S. Griffith. *The Theory of Transition Metal-Ions*. Cambridge University Press, 1964.
- [21] J. F. Harrison. Electronic structure of diatomic molecules composed of a first-row transition metal and main-group element (H-F). *Chem. Rev.*, 100:679–716, 2000.
- [22] W. Haberditzl. *Quantenchemie - Ein Lehrgang*. Dr. Alfred Htig Verlag, 1979. Band 4.
- [23] F. Engelke. *Aufbau der Molekle*. Teubner, 1996.
- [24] I. B. Bersuker. *Electronic structure and properties of transition metal compounds*. Wiley, 1996.
- [25] F. A. Cotton. *Chemical Applications of Group Theory*. Wiley, 1990.
- [26] C. J. Ballhausen. *Ligand Field Theory*. McGraw-Hill, 1962.
- [27] L. Radom J. A. Pople, W. J. Hehre. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley, 1986.
- [28] B. O. Roos. *Lecture Notes in Quantum Chemistry*. Springer, 1992.

- [29] H.-J. Werner and P. J. Knowles. MCSCF/CASSCF. *J. Chem. Phys.*, 82:5053, 1985.
- [30] H.-J. Werner and P. J. Knowles. MCSCF/CASSCF. *Chem. Phys. Lett.*, 115:259, 1985.
- [31] H.-J. Werner and P.J. Knowles. Internally contracted MRCI. *J. Chem. Phys.*, 89:5803, 1988.
- [32] P.J. Knowles and H.-J. Werner. Internally contracted MRCI. *Chem. Phys. Lett.*, 145:514, 1988.
- [33] P.J. Knowles and H.-J. Werner. Excited states with internally contracted MRCI. *Theor. Chim. Acta*, 84:95, 1992.
- [34] Ruben Pauncz. *Spin Eigenfunctions*. Plenum Press, 1979.
- [35] A. C. Hurley. *Introduction to the Electron Theory of Small Molecules*. Academic Press, 1976.
- [36] A. C. Hurley. *Electron Correlation in Small Molecules*. Academic Press, 1976.
- [37] Pacific Northwest National Laboratory. EMSL Gaussian Basis Set Order Form. <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>.
- [38] B. Roos et al. Density matrix averaged atomic natural orbital (ano) basis sets for correlated molecular wave functions. *Theor. Chim. Acta*, 92(3):149–161, 1995.
- [39] C. W. Bauschlicher. Large atomic natural orbital basis sets for the first row transition row atoms. *Theor. Chim. Acta*, 92(3):183–198, 1995.
- [40] A. J. H. Wachters. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third row atoms. *J. Chem. Phys.*, 52(3):1033–1036, 1969.
- [41] National Institute of Standards and Technology. NIST Atomic Spectra Database Levels Form. http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/levels_form.
- [42] J. Sugar and C. Corliss. Atomic energy levels of the iron period elements. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, 1985. Supplement No. 2.
- [43] M. T. Bowers. *Gas Phase Ion Chemistry*. Academic Press, 1984.
- [44] K. D. Jordan J. Simons. Ab initio electronic structure of anions. *Chem. Rev.*, 87:535–555, 1987.

- [45] E.A.M. Good H.G.M. Edwards and D.A. Long. Pure rotational raman spectra of the Chlorine species $^{35}\text{Cl}_2$ and $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 72:927–933, 1976.
- [46] E.A.M. Good H.G.M. Edwards and D.A. Long. Pure rotational raman spectrum of Fluorine. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 72:984–987, 1976.
- [47] R.H. Hauge J.W. Hastie and J.L. Margrave. Infrared spectra and geometry of TiF_2 and TiF_3 in rare-gas matrices. *J. Chem. Phys.*, 51(6):2648, 1969.
- [48] JANAF. Thermochemical tables, 1971-1982. US GPO Washington DC.

Abschließend möchte ich noch allen danken, die an der Entstehung und Durchführung dieser Arbeit beteiligt waren.

Zuerst gilt mein Dank Herrn Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Wenzel für die nette Betreuung und viele fruchtbare Gespräche.

Weiterhin danke ich Philipp Stampfuss für die gute Zusammenarbeit, die leider viel zu kurz war und sicher noch zu wesentlichen Verbesserungen geführt hätte. Insbesondere möchte ich noch Prof. Dr. Werner Weber und Dr. Holger Merlitz für die mühevollen Aufgabe diese Arbeit durchzulesen und zu bewerten danken. Ich danke allen die mich in dieser Zeit unterstützt haben und so auch einen Beitrag zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Am meisten danke ich meiner Mutter Brigitte Vogel für die wesentliche Unterstützung in der schwierigsten Zeit dieses Projektes.