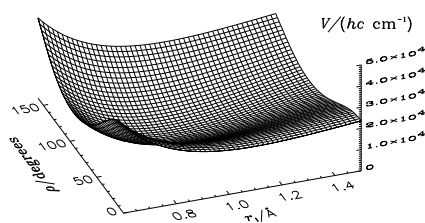


Theoretische Spektroskopie

THEORETISCHE CHEMIE IV



Per Jensen

*Fachbereich 9 – Theoretische Chemie,
Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal,
42097 Wuppertal*

Erste Auflage
Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal
April 1995

Dieses Scriptum wurde mit \LaTeX auf einer IBM RISC/6000 340 Workstation erzeugt. Die Abbildungen wurden mittels der Programmpakete `psfig` (von T. Darell) und `dvips` (von T. Rokicki) eingebunden. Das gesamte Scriptum liegt als PostScript-Datei `spektro.ps` vor. Diese Datei ist durch anonymes `ftp` erhältlich: TCP/IP-Adresse 134.176.8.112; Verzeichnis `pub/spektro`.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Theoretische Spektroskopie | 4 |
| 1.1 | Was ist Spektroskopie? | 4 |
| 2 | Grundbegriffe der Quantenmechanik | 8 |
| 2.1 | Koordinaten | 8 |
| 2.2 | Die Wellenfunktion | 9 |
| 2.3 | Operatoren | 11 |
| 2.4 | Meßbare Größen | 12 |
| 2.5 | Operatoralgebra | 13 |
| 2.6 | Der Operator \hat{f} | 15 |
| 2.6.1 | Kartesische Koordinaten | 15 |
| 2.6.2 | Nicht-Kartesische Koordinaten | 16 |
| 2.7 | Die Schrödingergleichung | 19 |
| 2.8 | Die Zeitentwicklung der Wellenfunktion | 21 |
| 2.9 | Das Variationsprinzip | 23 |
| 2.10 | Basisfunktionen und Matrizen | 26 |
| 2.11 | Kommutierende Operatoren | 28 |
| 2.12 | Rayleigh-Schrödinger Störungsrechnung | 31 |
| 2.12.1 | Nicht-Entartete Zustände | 31 |
| 2.12.2 | Entartete oder Quasi-Entartete Zustände | 40 |
| 3 | Das zweiatomige Molekül I | 42 |
| 3.1 | Koordinaten | 42 |
| 3.2 | Der Hamiltonoperator | 43 |
| 3.3 | Die Schwingung | 47 |
| 3.3.1 | Der eindimensionale harmonische Oszillator | 49 |
| 3.3.2 | Der zweidimensionale harmonische Oszillator | 54 |
| 3.4 | Die Rotation | 59 |
| 3.5 | Zusammenfassung | 61 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Der starre, mehratomige Rotator | 64 |
| 4.1 | Koordinaten | 64 |
| 4.2 | Kinetische Energie und Drehimpuls | 67 |
| 4.3 | Das Hauptachsensystem | 72 |
| 4.4 | Der Hamiltonoperator des starren Rotators | 76 |
| 4.5 | Die Rotationsenergien des starren Rotators | 78 |
| 4.5.1 | Der lineare Rotator | 78 |
| 4.5.2 | Der prolate, symmetrische Kreisel | 79 |
| 4.5.3 | Der oblate, symmetrische Kreisel | 81 |
| 4.5.4 | Der Kugelkreisel | 82 |
| 4.5.5 | Der asymmetrische Kreisel | 83 |
| 5 | Die Born-Oppenheimer Näherung | 87 |
| 5.1 | Der Hamiltonoperator eines Moleküls | 87 |
| 5.2 | Die Born-Oppenheimer Näherung | 89 |
| 6 | Die Eckartbedingungen | 91 |
| 6.1 | Bewegungsformen | 91 |
| 6.2 | Der Wunschraum des Spektroskopikers | 93 |
| 6.3 | Die Eckartbedingungen | 95 |
| 7 | Die Schwingung | 103 |
| 7.1 | Die kinetische Energie | 103 |
| 7.2 | Die potentielle Energie | 104 |
| 7.3 | Die Schwingungsenergie | 107 |
| 7.4 | Normalkoordinaten und Normalschwingungen | 112 |
| 7.4.1 | Die GF -Berechnung | 112 |
| 7.4.2 | Der Hamiltonoperator | 115 |
| 7.4.3 | Die Eigenwerte des Operators \widehat{H}_{vib} | 116 |
| 7.5 | Die Normalschwingungen verschiedener Moleküle | 118 |
| 7.5.1 | Asymmetrische Kreisel-moleküle | 118 |
| 7.5.2 | Lineare Moleküle | 119 |
| 7.5.3 | Symmetrische Kreisel-moleküle | 122 |
| 8 | Der Hamiltonoperator eines mehratomigen Moleküls | 124 |
| 8.1 | Die Koordinaten | 124 |
| 8.2 | Die klassische kinetische Energie | 126 |
| 8.3 | Der Watson-Hamiltonoperator | 128 |
| 8.4 | Die Entwicklung der kinetischen Energie | 130 |
| 8.5 | Die Entwicklung der Potentialfunktion | 131 |
| 8.6 | Die Entwicklung des Hamiltonoperators | 132 |

| | |
|---|------------|
| 9 Rotations-Schwingungsenergien | 137 |
| 9.1 Rotations-Schwingungs-Zustände | 137 |
| 9.1.1 Lineare Moleküle | 139 |
| 9.2 Das zweiatomige Molekül II | 140 |
| 9.3 Die Rotations-Schwingungsenergien eines mehratomigen Moleküls . . | 147 |
| 9.3.1 Symmetrische Kreisel-moleküle | 147 |
| 9.3.2 Lineare Moleküle | 149 |
| 9.3.3 Asymmetrische Kreisel-moleküle | 150 |
| 9.4 Resonanzen | 151 |
| 10 Intensitäten | 154 |
| 10.1 Emission und Absorption | 154 |
| 10.2 Die Einstein-Koeffizienten | 155 |
| 10.3 Experimentelle Intensitäten | 158 |
| 10.4 Verbreiterungseffekte | 162 |
| 10.4.1 Natürliche Linienbreite | 163 |
| 10.4.2 Dopplerverbreiterung | 164 |
| 10.4.3 Druckverbreiterung | 165 |
| 10.4.4 Wandstoß-Verbreiterung | 166 |
| 10.4.5 Sättigungs-Verbreiterung | 166 |
| 10.4.6 Das Voigt-Profil | 166 |
| 10.5 Der integrierte Absorptionskoeffizient | 167 |
| 10.6 Die Linienstärke | 168 |
| 10.6.1 Auswahlregel und Molekülsymmetrie | 168 |
| 10.6.2 Die Gesamt-Wellenfunktion. Kernspinfunktionen | 175 |
| 10.6.3 Das Pauliprinzip. Spinstatistische Gewichtsfaktoren | 176 |
| 10.6.4 Der Rotations-Schwingungsanteil der Linienstärke | 179 |
| 10.6.5 Die Diagonalnäherung | 181 |
| 10.6.6 Parallelbanden und Senkrechtbanden | 183 |
| A Übungsaufgaben | 187 |
| Danksagung | 204 |
| Index | 205 |

Kapitel 1

Theoretische Spektroskopie

1.1 Was ist Spektroskopie?

Wir werden uns in dieser Vorlesung mit der theoretischen Spektroskopie (und dabei in erster Linie mit der theoretischen *Molekülspektroskopie*) beschäftigen. Wir müssen uns deshalb zunächst fragen, was wir überhaupt unter theoretischer Spektroskopie zu verstehen haben, und welcher Art von Problemen wir uns in diesem Zusammenhang zuwenden müssen.

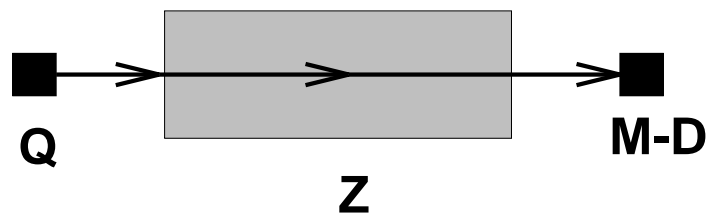


Abbildung 1.1: Ein einfaches, spektroskopisches Experiment.

Allgemein können wir *Molekülspektroskopie* als die Lehre der Wechselwirkung zwischen Molekülen und elektromagnetischer Strahlung (Licht) definieren. In der theoretischen Molekülspektroskopie müssen wir also Prozesse beschreiben und erklären, an denen Moleküle und Lichtquanten teilnehmen. Ein einfaches spektroskopisches Experiment ist in der Abb. 1.1 dargestellt. Eine Strahlungsquelle **Q** bestrahlt eine Zelle **Z**, die ein molekulares Gas enthält, und nach der Durchquerung der Zelle

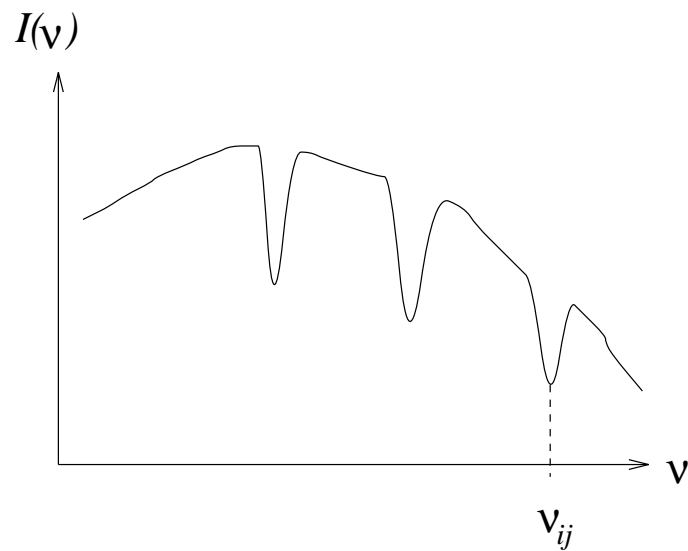


Abbildung 1.2: Ein Absorptionsspektrum.

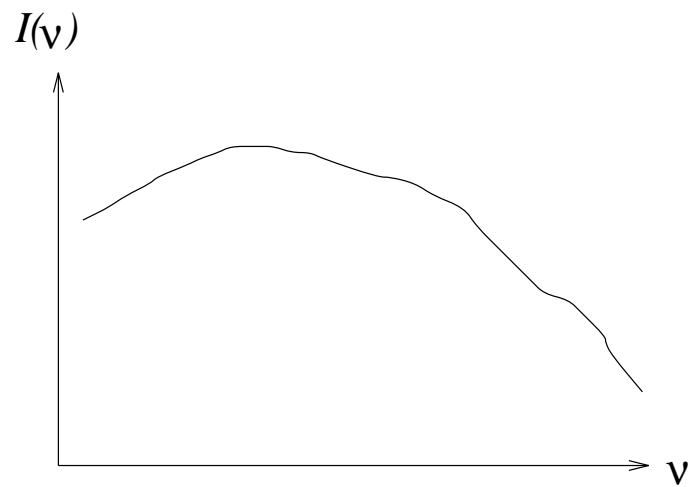


Abbildung 1.3: Ein *Referenzspektrum*, das heißt, ein Spektrum aufgenommen ohne absorbierende Moleküle in der Gaszelle.

wird die Strahlung von einem Monochromator-Detektor M-D aufgefangen und in ihre Frequenzkomponenten zerlegt. Das Ergebnis des Experimentes ist ein *Spektrum*, das heißt, eine Messung der *Intensität* in Abhängigkeit der Frequenz ν (oder der *Wellenlänge* λ oder der *Wellenzahl* $\tilde{\nu}$, siehe unten) der Strahlung. Das Spektrum

kann zum Beispiel als eine Funktion $I(\nu)$ angegeben werden, wobei

$$d\epsilon = I(\nu) d\nu \quad (1.1.1)$$

die Energie pro Zeiteinheit (Leistung) ist, die den Detektor trifft, und die von Lichtquanten aus dem Frequenzbereich zwischen ν und $\nu + d\nu$ herrührt. Die Abbildung 1.2 zeigt ein typisches Spektrum. Wiederholen wir das Experiment mit einer leeren Zelle, das heißt ohne das molekulare Gas, würden wir das Spektrum in der Abb. 1.3 erhalten. Die Moleküle im Gas bewirken also, daß Intensität bei bestimmten, charakteristischen Frequenzen ν_{ij} abnimmt. Wir wissen, daß dieses eine Folge der molekularen *Absorption* ist. Die Moleküle “schlucken” Lichtquanten in Prozessen, die wir als



schreiben können, wobei ein Molekül M ein Lichtquant mit Frequenz ν_{ij} und Energie $h\nu_{ij}$ (h ist das *Planck’sche Wirkungsquantum*) aufnimmt oder *absorbiert*. Das Sternchen soll symbolisieren, daß das Molekül nach diesem Prozess in einem angeregtem Zustand ist, dessen Energie um $h\nu_{ij}$ höher als die Energie des Ausgangszustandes ist. Wir wissen, daß eine Absorption nur möglich ist, wenn das Molekül zwei erlaubte Zustände i und j besitzt, deren Energien E_i und E_j die Bedingung

$$h\nu_{ij} = E_j - E_i \quad (1.1.3)$$

erfüllen. In der Spektroskopie gibt man oft statt der Frequenz ν die *Wellenlänge* λ oder die *Wellenzahl* $\tilde{\nu}$ an. Wenn c die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist, ist die Vakuumwellenlänge

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.1.4)$$

und die Vakuumwellenzahl

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}. \quad (1.1.5)$$

Die Frequenz eines Lichtquants hängt nicht davon ab, ob das Lichtquant sich im Vakuum oder in einem dielektrischen Medium (z. B. atmosphärischer Luft) befindet. Seine Geschwindigkeit und damit seine Wellenlänge und Wellenzahl hängen allerdings davon ab. Spektroskopische Experimente, die die Wellenlängen oder Wellenzahlen von Lichtquanten messen und in Luft durchgeführt werden, liefern folglich Ergebnisse, die vom jeweiligen Luftdruck etc. abhängen. Diese Ergebnisse werden normalerweise so korrigiert, daß man die Vakuumwellenlängen oder -wellenzahlen erhält.

Die Energien E_i und E_j werden durch Lösung der molekularen Schrödingergleichung

$$\widehat{H}\psi_m = E_m\psi_m \quad (1.1.6)$$

ermittelt. In Gln. (1.1.6) ist \widehat{H} der molekulare Hamiltonoperator, ψ_m ist eine erlaubte Wellenfunktion des Moleküls und E_m ist die entsprechende Energie. Wenn wir die Schrödingergleichung lösen, können wir also nach Gln. (1.1.3)–(1.1.5) Aussagen darüber gewinnen, bei welchen Frequenzen/Wellenlängen/Wellenzahlen das Molekül absorbieren wird. Wir müssen jedoch auch sagen können, wieviel Energie (oder wieviele Lichtquanten) pro Zeiteinheit absorbiert werden. Das heißt, wir müssen die Wahrscheinlichkeit berechnen können, daß ein Molekül im Zustand i (das heißt, mit der Wellenfunktion ψ_i) einen Übergang zum Zustand j mit der Wellenfunktion ψ_j durchführt. Solche Wahrscheinlichkeiten hängen im allgemeinen von Integralen der folgenden “Bauart” ab:

$$|\langle \psi_i | \widehat{O} | \psi_j \rangle|^2 = \left| \int \psi_i^* \widehat{O} \psi_j dV \right|^2, \quad (1.1.7)$$

wobei \widehat{O} ein molekularer Operator ist, der vom betrachteten spektroskopischen Prozess abhängt, und dV ist ein quantenmechanisches Volumenelement. Für molekulare Absorption ist \widehat{O} der molekulare *Dipolmomentoperator*. Wir werden hier nur anführen, daß nach der Lösung der molekularen Schrödingergleichung (1.1.6) aus den so erhaltenen Wellenfunktionen die in Gln. (1.1.7) gegebenen Integrale berechnet und damit die molekularen Übergangswahrscheinlichkeiten ermittelt werden können. Die Lösung der molekularen Schrödingergleichung ermöglicht also nicht nur die Berechnung der Frequenzen ν_{ij} , sondern auch die Berechnung der “Intensitätsfunktion” $I(\nu)$, die von den Übergangswahrscheinlichkeiten abhängt. Die wichtigste Aufgabe der theoretischen Spektroskopie ist also, die molekulare Schrödingergleichung zu lösen, und wir werden uns in diesem Scriptum hauptsächlich dieser Aufgabe widmen.

Kapitel 2

Grundbegriffe der Quantenmechanik

2.1 Koordinaten

Um ein physikalisches System (Atom, Molekül, etc.) quantenmechanisch beschreiben zu können, benötigen wir einen Satz von *Koordinaten*, das heißt Zahlenwerte, mit welchen wir die augenblickliche Lage des Systems eindeutig beschreiben können. Als Beispiel können wir uns ein System von N Teilchen vorstellen, die sich im Raum bewegen. Wenn wir jetzt ein kartesisches Achsensystem XYZ im Raum definieren, können wir jedem Teilchen drei kartesische Koordinaten (X_i, Y_i, Z_i) zuordnen, die seine augenblickliche Position im Raum angeben. Dabei ist $i = 1, 2, \dots, N$; mit $N =$ Gesamtzahl der Teilchen. Der Gesamtsatz von $3N$ Koordinaten $(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \dots, X_N, Y_N, Z_N)$ beschreibt dann das Gesamtsystem. Man sagt, daß die $3N$ Zahlenwerte $(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \dots, X_N, Y_N, Z_N)$ einen Punkt im *Konfigurationsraum* des physikalischen Systems definieren.

Im allgemeinen werden wir die Bezeichnung $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ für die Koordinaten eines willkürlichen physikalischen Systems verwenden. Um die Gesetze der Quantenmechanik anwenden zu können, müssen wir zusätzlich ein *Volumenelement* im Konfigurationsraum definieren. Wenn die Koordinaten q_i kartesisch sind, ist die natürliche Definition dieses Volumenelementes $dV = dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 \dots dq_n$. Es ist aber auch möglich (und manchmal für nicht-kartesische Koordinaten sinnvoll) das Volumenelement als $dV = f(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 \dots dq_n$

zu definieren, wobei man die Funktion $f(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ innerhalb gewisser Grenzen frei wählen kann. In den quantenchemischen Anwendungen, die wir in diesem Kurs antreffen werden, gilt aber normalerweise $f(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = 1$.

2.2 Die Wellenfunktion

Die zentrale Annahme der Quantenmechanik ist, daß der Zustand eines physikalischen Systems zu einer bestimmten Zeit durch eine bestimmte Funktion, die *Wellenfunktion* $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$, die von den Koordinaten im Konfigurationsraum abhängt, beschrieben werden kann. Die Funktion ψ ist im allgemeinen *komplex*, sie läßt sich also als

$$\begin{aligned} \psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) &= \mathbf{Re}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)) \\ &+ i\mathbf{I}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)) \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

schreiben, wobei die beiden Funktionen $\mathbf{Re}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n))$ (der *Realteil*) und $\mathbf{I}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n))$ (der Koeffizient des *Imaginärteils*) reell sind, und $i^2 = -1$.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Koordinaten ist durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion gegeben: Die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System bei einer Messung im Bereich $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \dots (q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) + dV$ des Konfigurationsraumes befindet, ist

$$dP = \frac{|\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2}{\int |\psi(q'_1, q'_2, q'_3, q'_4, \dots, q'_{n-1}, q'_n)|^2 dV'} dV, \quad (2.2.2)$$

wobei sich die Integration im Nenner über den gesamten Konfigurationsraum [das heißt, über alle sinnvollen Werte von $(q'_1, q'_2, q'_3, q'_4, \dots, q'_{n-1}, q'_n)$] erstrecken muß.

Das Betragsquadrat einer komplexen Zahl $z = x + iy$ [wobei $x = \mathbf{Re}(z)$ und $y = \mathbf{I}(z)$ beide reell sind] ist als

$$|z|^2 = z^* z \quad (2.2.3)$$

definiert, wobei die *konjugiert komplexe Zahl* als $z^* = x - iy$ gegeben ist. Man kann einfach nachvollziehen, daß

$$|z|^2 = z^* z = x^2 + y^2, \quad (2.2.4)$$

so daß $|z|^2$ eine reelle Zahl ist. Die Funktion

$$|\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2 = \mathbf{Re}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n))^2 + \mathbf{I}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n))^2 \quad (2.2.5)$$

ist deshalb auch reell, und die differentielle Wahrscheinlichkeit in der Gleichung (2.2.2) nimmt nur reelle Werte an, auch wenn $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ komplex ist.

Die Gleichung (2.2.2) zeigt, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung P invariant bezüglich der Multiplikation der Wellenfunktion $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ mit einer (komplexen) Konstanten c ist.

Die Funktionen $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ und $\psi'(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = c\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ beschreiben also denselben physikalischen Zustand. Wenn $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ eine willkürliche Wellenfunktion ist, definiert man deshalb normalerweise die *normierte* Wellenfunktion

$$\psi'(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \frac{\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)}{\sqrt{\int |\psi(q'_1, q'_2, q'_3, q'_4, \dots, q'_{n-1}, q'_n)|^2 dV'}}. \quad (2.2.6)$$

Diese Funktion erfüllt die Gleichungen

$$\int |\psi'(q'_1, q'_2, q'_3, q'_4, \dots, q'_{n-1}, q'_n)|^2 dV' = 1 \quad (2.2.7)$$

und

$$dP = |\psi'(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2 dV. \quad (2.2.8)$$

Wir werden im folgenden stets davon ausgehen, daß die Wellenfunktionen, die wir antreffen, normiert sind.

Für den späteren Gebrauch definieren wir das *Skalarprodukt* [oder *Überlappungsintegral*] zweier Wellenfunktionen $\psi_1(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ und $\psi_2(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^* \psi_2 dV. \quad (2.2.9)$$

Es wird hier stillschweigend vorausgesetzt, daß die beiden Wellenfunktionen von den Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ abhängen. Ist für ψ_1 und ψ_2 $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$, dann sagt man, daß die beiden Wellenfunktionen zueinander *orthogonal* sind.

2.3 Operatoren

Wir setzen voraus, daß der Begriff einer *Funktion* hinlänglich bekannt ist. Eine Funktion $f(x)$ ist eine Vorschrift, die die Zahl x mit einer anderen Zahl, $y = f(x)$, verknüpft. Man liefert sozusagen der Funktion eine Eingabe x und bekommt, in Abhängigkeit von dieser Zahl, eine Ausgabe y . Ein *Operator* \hat{O} (wir werden Operatoren mit einem Dach kennzeichnen) ist ein funktionsähnlicher Mechanismus, der auch eine Eingabe fordert und eine Ausgabe liefert, aber für den Operator sind die Ein- und Ausgaben nicht Zahlen, sondern *Funktionen*. Der Operator nimmt als Eingabe eine Funktion und liefert als Ausgabe eine (andere) Funktion.

Normalerweise betrachten wir Operatoren, die Verknüpfungen zwischen den möglichen Wellenfunktionen eines gegebenen physikalischen Systems bilden. Die möglichen Ein- und Ausgabefunktionen hängen folglich alle von den Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ ab. Das einfachste Beispiel eines solchen Systems ist ein einziges Teilchen, das eine eindimensionale Bewegung entlang einer Achse ausführt. Der Konfigurationsraum dieses Systems wird durch eine Koordinate X beschrieben, die die Lage des Teilchens auf der Achse definiert, und die möglichen Wellenfunktionen sind alle von der Form $\psi(X)$. Beispiele für Operatoren, die für dieses System quantenmechanisch interessant sind, sind der *Positionsoperator* $\hat{O}_X = X$ und der *Impulsoperator* (siehe unten) $\hat{P} = -i\hbar(d/dX)$. Angewandt auf eine Eingabefunktion $\psi(X)$ liefert der Operator $\hat{O}_X = X$ die "Ausgabefunktion"

$$\phi_1(X) = [\hat{O}_X\psi](X) = X\psi(X). \quad (2.3.1)$$

Die Schreibweise $[\hat{O}_X\psi](X)$ soll hier andeuten, daß $\hat{O}_X\psi$ eine neue Funktion ist, die von X abhängt. Die Wirkung des Operators \hat{O}_X ist es also, die Eingabefunktion mit X zu multiplizieren; dieser Operator ist ein *Multiplikationsoperator*. Der Operator \hat{P} liefert angewendet auf $\psi(X)$ die Ausgabefunktion

$$\phi_2(X) = [\hat{P}\psi](X) = -i\hbar\frac{d\psi}{dX}(X), \quad (2.3.2)$$

das heißt, im wesentlichen die erste Ableitung von $\psi(X)$ nach X ; dieser Operator ist dem *Differentialoperator* proportional. Eine akzeptable Wellenfunktion für das Ein-Teilchen-System wäre zum Beispiel die normierte Gaussfunktion

$$\psi(X) = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-aX^2), \quad (2.3.3)$$

wobei a eine reelle, positive Konstante ist. Für diese Funktion ist

$$[\hat{O}_X\psi](X) = X \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-aX^2) \quad (2.3.4)$$

und

$$[\hat{P}\psi](X) = 2i\hbar aX \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-aX^2). \quad (2.3.5)$$

2.4 Meßbare Größen

Wir betrachten jetzt irgendeine physikalische Größe f (Energie, Impuls, Drehimpuls etc.), die den Zustand eines quantenmechanischen Systems beschreibt. Es gibt ein zentrales Postulat der Quantenmechanik, welches besagt, daß jeder Größe f ein Operator \hat{f} zugeordnet ist. Hier sind f und \hat{f} verschiedene Gebilde: f ist eine Zahlengröße, und \hat{f} ist ein Operator. Wir werden unten sehen, wie man, ausgehend von der Definition der physikalischen Größe f , den Operator \hat{f} herleiten kann.

Die möglichen Werte, die die Größe f annehmen kann, sind durch die *Eigenwertgleichung*

$$\hat{f}\psi_{f_m} = f_m\psi_{f_m} \quad (2.4.1)$$

bestimmt. In dieser Gleichung ist f_m eine Zahlengröße, ein *Eigenwert*, und ψ_{f_m} ist eine Wellenfunktion, eine *Eigenfunktion* [wir gehen wie üblich stillschweigend davon aus, daß die Wellenfunktion von den Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ unseres physikalischen Systems abhängt]. Sowohl f_m als auch ψ_{f_m} sind in der Gleichung (2.4.1) unbekannt. Wir suchen also Paare (f_m, ψ_{f_m}) von jeweils einem Zahlenwert und einer Wellenfunktion, für die die Gleichung (2.4.1) erfüllt ist. Die Gesamtheit aller Werte f_m , die zusammen mit jeweils einer Wellenfunktion ψ_{f_m} eine Lösung der Gleichung (2.4.1) bilden, nennt man das *Spektrum* der Eigenwerte der physikalischen Größe f . Dieses Spektrum kann entweder stetige Wertefolgen durchlaufen und wird dann *kontinuierlich* genannt, oder die Eigenwerte können diskrete Zahlenwerte bilden, man spricht dann von einem *diskreten Spektrum*. Es besteht auch die Möglichkeit, daß das Spektrum sich aus kontinuierten und diskreten Teilen zusammensetzt.

Wenn ψ_1 und ψ_2 zwei Wellenfunktionen sind, definieren wir das *Matrixelement* des Operators \hat{f} zwischen diesen beiden Funktionen:

$$\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^* \{ \hat{f} \psi_2 \} dV. \quad (2.4.2)$$

Für $\psi_1 = \psi_2$ entsteht ein besonderes Matrixelement,

$$\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle = \int \psi_1^* \{ \hat{f} \psi_1 \} dV. \quad (2.4.3)$$

Wir nennen diese Größe den *Erwartungswert* des Operators \hat{f} für ein physikalisches System beschrieben durch die normierte Wellenfunktion ψ_1 . Wenn wir an einem solchen System Messungen der Größe f durchführen, wird jede Messung einen der möglichen f -Werte f_m als Ergebnis liefern, jedoch nicht notwendigerweise immer denselben Wert. Nach vielen Messungen wird aber der Mittelwert der gemessenen Werte sich dem Erwartungswert $\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle$ nähern.

Die Quantenmechanik stellt als Bedingung für einen Operator \hat{f} , der eine physikalische Größe f darstellt, daß er *hermitisch* sein muß. In der Schreibweise der Gleichung (2.4.2) bedeutet dies

$$\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_2 \rangle = \langle \hat{f} \psi_1 | \psi_2 \rangle \quad (2.4.4)$$

oder

$$\int \{ \hat{f} \psi_1 \}^* \psi_2 dV = \int \psi_1^* \{ \hat{f} \psi_2 \} dV. \quad (2.4.5)$$

Oder für den Erwartungswert (mit $\psi_1 = \psi_2$)

$$\int \{ \hat{f} \psi_1 \}^* \psi_1 dV = \int \psi_1^* \{ \hat{f} \psi_1 \} dV. \quad (2.4.6)$$

Die Gleichung (2.4.6) zeigt, daß der Erwartungswert eines hermiteschen Operators mit seiner konjugiert komplexen Form übereinstimmt, das heißt

$$\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle^*. \quad (2.4.7)$$

Folglich muß $\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle$ reell sein. Die Tatsache, daß quantenmechanisch akzeptable Operatoren \hat{f} hermitisch sein müssen, garantiert also, daß die Theorie reelle Erwartungswerte liefert, die mit physikalischen Meßergebnissen verglichen werden können.

2.5 Operatoralgebra

Die Quantenmechanik stellt als weitere Bedingung für den Operator \hat{f} , daß er *linear* sein muß, das heißt, wenn ψ_1 und ψ_2 zwei Wellenfunktionen und c_1 und c_2 zwei komplexe Konstanten sind, muß gelten:

$$\hat{f}(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = c_1 \hat{f} \psi_1 + c_2 \hat{f} \psi_2. \quad (2.5.1)$$

Operatoren lassen sich addieren. Mit dem Operator $\hat{f} + \hat{g}$ meinen wir

$$(\hat{f} + \hat{g})\psi = \hat{f}\psi + \hat{g}\psi. \quad (2.5.2)$$

Man kann auch Operatoren verknüpfen (gewöhnlich nennt man dies “Operatormultiplikation”). Aus den Operatoren \hat{f} und \hat{g} , bilden wir das “Produkt” $\hat{f}\hat{g}$, das wie folgt zu verstehen ist. Um die Wirkung des Operators $\hat{f}\hat{g}$ auf eine Wellenfunktion ψ bestimmen zu können, lassen wir zunächst \hat{g} auf ψ wirken und erhalten die neue Funktion $\phi = \{\hat{g}\psi\}$. Wir lassen dann \hat{f} auf ϕ wirken. Das heißt, mit

$$\phi = \{\hat{g}\psi\} \quad (2.5.3)$$

ist

$$\hat{f}\hat{g}\psi = \hat{f}\phi. \quad (2.5.4)$$

In unserem Beispiel eines einzigen Teilchens, das eine eindimensionale Bewegung entlang der X -Achse ausführt (Abschnitt 2.3), sind wir den Operatoren $\hat{O}_X = X$ und $\hat{P} = -i\hbar(d/dX)$ begegnet. Lassen wir nun den “Produktoperator” $\hat{P}\hat{O}_X$ auf eine Wellenfunktion $\psi(X)$ wirken, erhalten wir

$$\phi = \hat{O}_X\psi(X) = X\psi(X) \quad (2.5.5)$$

und nach den gewöhnlichen Regeln der Differentiation

$$\begin{aligned} \hat{P}\phi(X) &= \hat{P}\{X\psi(X)\} = -i\hbar\frac{d}{dX}\{X\psi(X)\} \\ &= -i\hbar\{\psi(X) + X\frac{d\psi}{dX}(X)\}. \end{aligned} \quad (2.5.6)$$

Wir finden also, daß

$$\hat{P}\hat{O}_X\psi(X) = -i\hbar\{\psi(X) + X\frac{d\psi}{dX}(X)\}. \quad (2.5.7)$$

Es läßt sich einfach zeigen, daß

$$\hat{O}_X\hat{P}\psi = -i\hbar X\frac{d\psi}{dX}(X). \quad (2.5.8)$$

Wir sehen, daß in diesem Falle

$$\hat{P}\hat{O}_X \neq \hat{O}_X\hat{P} \quad (2.5.9)$$

ist, da diese beiden Produktoperatoren nicht zu einem identischen Resultat führen, wenn man sie auf eine willkürliche Wellenfunktion ψ anwendet. Wenn zwei Operatoren \hat{f} und \hat{g} die Ungleichung

$$\hat{f}\hat{g} \neq \hat{g}\hat{f} \quad (2.5.10)$$

erfüllen, sagt man, daß sie nicht *kommutieren*.

Der *Kommutator* zweier Operatoren \hat{f} und \hat{g} wird als

$$[\hat{f}, \hat{g}] = -[\hat{g}, \hat{f}] = \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} \quad (2.5.11)$$

definiert.

Mit Hilfe der Gleichungen (2.5.7) und (2.5.8) können wir einfach den Kommutator $[\hat{P}, \hat{O}_X]$ berechnen. Wir haben mit $\psi = \psi(X)$:

$$\begin{aligned} [\hat{P}, \hat{O}_X]\psi &= (\hat{P}\hat{O}_X - \hat{O}_X\hat{P})\psi \\ &= (\hat{P}\hat{O}_X)\psi - (\hat{O}_X\hat{P})\psi \\ &= -i\hbar\{\psi(X) + X\frac{d\psi}{dX}(X)\} \\ &\quad + i\hbar X\frac{d\psi}{dX}(X) \\ &= -i\hbar\psi(X). \end{aligned} \quad (2.5.12)$$

Als Operatorgleichung würde man dies als

$$[\hat{P}, \hat{O}_X] = -i\hbar \quad (2.5.13)$$

schreiben.

2.6 Der Operator \hat{f}

2.6.1 Kartesische Koordinaten

Wir werden jetzt beschreiben, wie man, ausgehend von der klassischen Größe f , den quantenmechanischen Operator \hat{f} konstruiert. In der Spektroskopie spielen die klassische Energie E und der ihr zugeordnete Operator, der *Hamiltonoperator* \hat{H} , eine besondere Rolle, und wir werden deshalb zunächst beschreiben, wie man den Hamiltonoperator eines Systems aufstellt.

Wenn das System durch die Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ beschrieben wird, können wir nach den Regeln der klassischen Mechanik die klassische kinetische Energie T des Systems herleiten. T ist eine Funktion der Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ und der zugehörigen Geschwindigkeiten $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dot{q}_4, \dots, \dot{q}_{n-1}, \dot{q}_n)$, die durch die zeitlichen Ableitungen

$$\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} \quad (2.6.1)$$

gegeben sind, wobei t die Zeit ist. Das heißt, T ist eine Funktion der Koordinaten und deren zeitlichen Ableitungen:

$$T = T(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dot{q}_4, \dots, \dot{q}_{n-1}, \dot{q}_n). \quad (2.6.2)$$

Wir führen jetzt den klassischen Impuls p_i ein, der als

$$p_i(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dot{q}_4, \dots, \dot{q}_{n-1}, \dot{q}_n) = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \quad (2.6.3)$$

definiert ist. Die n Gleichungen (2.6.3) [für $i = 1, 2, \dots, n$] können invertiert werden, so daß man die \dot{q}_i als Funktion der Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ und der Impulse $(p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n)$ erhält:

$$\dot{q}_i = \dot{q}_i(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n). \quad (2.6.4)$$

Diese Gleichungen werden nun in die Gleichung (2.6.2) eingesetzt, so daß die klassische kinetische Energie als eine Funktion der Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ und der Impulse $(p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n)$ erhalten wird. Wenn die Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ *kartesisch* sind, kann diese Funktion

$$T = T(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n) \quad (2.6.5)$$

direkt als ein quantenmechanischer Operator \hat{T} interpretiert werden. Als kartesische Koordinaten gelten hier "gewöhnliche" XYZ -Koordinaten, die entlang drei, zu einander senkrechten Achsen gemessen werden, und alle anderen Koordinaten, die als Linearkombinationen von XYZ -Koordinaten definiert sind. Dabei faßt man die Koordinaten q_i als Multiplikationsoperatoren auf, und die klassischen Impulse p_i werden durch die Operatoren

$$\hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (2.6.6)$$

ersetzt.

2.6.2 Nicht-Kartesische Koordinaten

Für nicht-kartesische Koordinaten [zum Beispiel Bindungswinkel und Kernabstände] ist die Transformation zum quantenmechanischen Operator komplizierter. Die klassische kinetische Energie T wird normalerweise für jede Art von Koordinaten eine quadratische Form in den Geschwindigkeiten sein:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_{ij}(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \dot{q}_i \dot{q}_j. \quad (2.6.7)$$

Die Größen b_{ij} definieren eine Matrix

$$\mathbf{b} = \begin{Bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & \dots \\ b_{21} & b_{22} & b_{22} & \dots \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{Bmatrix}. \quad (2.6.8)$$

Definieren wir jetzt die folgenden Vektoren

$$\mathbf{q} = \begin{Bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \\ \vdots \\ q_n \end{Bmatrix}, \quad \mathbf{p} = \begin{Bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \\ \vdots \\ p_n \end{Bmatrix} \quad (2.6.9)$$

(wobei $p_i = \partial T / \partial \dot{q}_i$), kann man einfach nachvollziehen, daß

$$\mathbf{p} = \mathbf{b} \mathbf{q}. \quad (2.6.10)$$

Folglich ist

$$\mathbf{q} = \mathbf{b}^{-1} \mathbf{p}. \quad (2.6.11)$$

Wenn wir Gln. (2.6.11) in Gln. (2.6.7) einsetzen, erhalten wir

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\mathbf{b}^{-1})_{ij} (q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) p_i p_j, \quad (2.6.12)$$

oder, wenn wir die Matrix

$$\mathbf{g} = \begin{Bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & \dots \\ g_{21} & g_{22} & g_{22} & \dots \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{Bmatrix} = \mathbf{b}^{-1} \quad (2.6.13)$$

setzen:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n g_{ij} (q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) p_i p_j. \quad (2.6.14)$$

Wir schreiben jetzt Gln. (2.6.14) wie folgt um:

$$T = \frac{1}{2} g^{1/4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n p_i g_{ij} g^{-1/2} (q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) p_j g^{1/4}, \quad (2.6.15)$$

wobei g die Determinante der Matrix \mathbf{g} ist. Für nicht-kartesische Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ wird g eine Funktion dieser Koordinaten sein. Der *Podolsky-Trick* besteht jetzt darin, die Gleichung (2.6.15) in einen quantenmechanischen Operator umzuwandeln:

$$\hat{T} = \frac{1}{2}g^{1/4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \right) g_{ij}(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) g^{-1/2} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_j} \right) g^{1/4}. \quad (2.6.16)$$

Diese Gleichung liefert für willkürlichen Koordinaten den korrekten quantenmechanischen Operator für die kinetische Energie. Für kartesische Koordinaten werden die Faktoren $g^{1/4}$ und $g^{-1/2}$ Konstanten sein, die mit den Operatoren $-i\hbar\partial/\partial q_i$ kommutieren, so daß diese Faktoren sich gegenseitig aufheben. Wir können folglich das oben erörterte Verfahren benutzen und direkt p_i durch $-i\hbar\partial/\partial q_i$ ersetzen. Für nicht-kartesische Koordinaten sind die Faktoren $g^{1/4}$ und $g^{-1/2}$ Funktionen der Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$, und sie kommutieren nicht mit den Operatoren $-i\hbar\partial/\partial q_i$. Folglich muß der Operator \hat{T} durch Gln. (2.6.16) ausgedrückt werden.

Im allgemeinen können wir nach den Regeln der klassischen Mechanik jede physikalische Größe f zunächst als Funktion der Koordinaten q_i und ihrer Zeitableitungen \dot{q}_i , und dann als Funktion der Koordinaten q_i und der klassischen Impulse p_i schreiben,

$$f = f(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n). \quad (2.6.17)$$

Für kartesische Koordinaten q_i können wir die in der Gleichung (2.6.6) definierten Substitutionen durchführen und damit den quantenmechanischen Operator \hat{f} erhalten.

Bsp. : Ein Teilchen mit der Masse m , das sich entlang der X -Achse bewegt, hat nach den Gesetzen der klassischen Mechanik die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2}mV^2 = \frac{1}{2}m\dot{X}^2, \quad (2.6.18)$$

wobei $V = \dot{X}$ seine Geschwindigkeit ist. Nach Gleichung (2.6.3) ist sein klassischer linearer Impuls dann

$$P = \frac{\partial T}{\partial \dot{X}} = m\dot{X}, \quad (2.6.19)$$

so daß die Geschwindigkeit \dot{X} durch

$$\dot{X} = \frac{1}{m}P \quad (2.6.20)$$

gegeben ist. Wenn wir diesen Ausdruck in die Gleichung (2.6.18) einsetzen, erhalten wir die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2m}P^2, \quad (2.6.21)$$

die wir mittels der Gleichung (2.6.6) in einen quantenmechanischen Operator transformieren können:

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial X} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial X^2}. \quad (2.6.22)$$

Dies ist der Operator der kinetischen Energie für das betrachtete Ein-Teilchen-System. Wenn äussere Kräfte, die nicht zeitabhängig sind, auf das Teilchen wirken, können wir dies durch eine Potentialfunktion $V(X)$ beschreiben. Die totale, klassische Energie des Systems erhalten wir dann, indem wir die klassische kinetische Energie T (Gleichung (2.6.21)) und die potentielle Energie $V(X)$ addieren:

$$E = T + V(X) = \frac{1}{2m}P^2 + V(X). \quad (2.6.23)$$

Man nennt diesen Ausdruck die klassische *Hamiltonfunktion*. Der zugehörige quantenmechanische Operator (der *Hamiltonoperator*) ist in diesem Fall

$$\hat{H} = \hat{T} + V(X) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + V(X). \quad (2.6.24)$$

Der Operator \hat{T} ist durch die Gleichung (2.6.22) gegeben, und die *Funktion* $V(X)$ wird in ihrer quantenmechanischen Form als *Multiplikationsoperator* interpretiert, sie ist also scheinbar ungeändert durch die Transformation, aber in der Quantenmechanik ist ihr Effekt, Wellenfunktionen mit dem Funktionswert $V(X)$ zu multiplizieren. Der Effekt des Operators \hat{H} aus diesem Beispiel auf eine willkürliche Wellenfunktion $\psi(X)$ ist also

$$\hat{H}\psi(X) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2}(X) + V(X)\psi(X). \quad (2.6.25)$$

2.7 Die Schrödingergleichung

Die möglichen Energiewerte eines Systems werden mittels der Eigenwertgleichung (2.4.1) mit $\hat{f} = \hat{H}$ bestimmt, das heißt im allgemeinen

$$\hat{H}\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.7.1)$$

Diese Gleichung wird die zeitunabhängige *Schrödingergleichung* eines Systems genannt.

Für das Teilchen auf der X -Achse wäre die Gleichung (2.7.1)

$$\widehat{H}\psi(X) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2}(X) + V(X)\psi(X) = E\psi(X). \quad (2.7.2)$$

Wie wir schon erwähnt haben, suchen wir hier die Energieeigenwerte E und die zugehörigen Wellenfunktionen $\psi(X)$, die die Gleichung (2.7.2) erfüllen. Das einfachste Beispiel der Gleichung (2.7.2) ist der Fall, wenn $V(X) = 0$, das heißt, wenn keine äusseren Kräfte die Bewegung des Teilchens beeinflussen. Die Gleichung (2.7.2) wird dann

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2}(X) = E\psi(X). \quad (2.7.3)$$

Man kann einfach nachprüfen, daß die Funktion

$$\psi(X) = A \exp(-ikX) \quad (2.7.4)$$

und die Energie

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.7.5)$$

eine Lösung sind, wobei die Werte für k und X reell sind,

$$\exp(-ikX) = \cos(-kX) + i \sin(-kX) = \cos(kX) - i \sin(kX), \quad (2.7.6)$$

und k und A sind Konstanten. Es läßt sich zeigen, daß die Lösungen in den Gleichungen (2.7.4)-(2.7.5) alle möglichen Lösungen sind. Da wir die reelle Zahl k frei wählen können, kann die Energie E offensichtlich alle positiven Werte annehmen. Das Energiespektrum des freien Teilchens ist also *kontinuierlich*.

Auch für einige Fälle mit $V(X) \neq 0$ sind die Lösungen der Schrödingergleichung (2.7.2) bekannt. Zum Beispiel erhält man für

$$V(X) = \frac{1}{2} K X^2 \quad (2.7.7)$$

die Schrödingergleichung des sogenannten *harmonischen Oszillators* (siehe auch Abschnitt 3.3.1):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2}(X) + \frac{1}{2} K X^2 \psi(X) = E\psi(X). \quad (2.7.8)$$

Diese Gleichung hat nur Lösungen für

$$E = \hbar \sqrt{\frac{K}{m}} \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (2.7.9)$$

wobei v eine ganze, nicht-negative Zahl ($v = 0, 1, 2, \dots$) ist. Das Energiespektrum des harmonischen Oszillators ist also *diskret*.

2.8 Die Zeitentwicklung der Wellenfunktion

Bisher haben wir nur die Verhältnisse eines Systems zu einer bestimmten Zeit t betrachtet. Im Prinzip müssen wir auch die Zeitentwicklung des Systems berücksichtigen. Für das allgemeine, durch die Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ definierte System beschreiben wir diese Zeitentwicklung durch eine zeitabhängige Wellenfunktion $\Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t)$. Die nicht zeitabhängigen Wellenfunktionen, die wir bisher betrachtet haben, können als Funktionswerte von Ψ zu einer bestimmten Zeit t_0 aufgefaßt werden:

$$\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t_0). \quad (2.8.1)$$

Die Funktion Ψ erhält man als Lösung der *Wellengleichung*

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \widehat{H} \Psi. \quad (2.8.2)$$

Die Lösungen der Wellengleichung sind mit den Lösungen der Schrödingergleichung (2.7.1) eng verknüpft. Wenn wir nämlich für das allgemeine System die Schrödingergleichung gelöst und *alle* Energie-Eigenwerte E_m mit zugehörigen Wellenfunktionen $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ ermittelt haben (wobei m eine ganze Zahl ist, die die Lösungen numeriert; $m = 0, 1, 2, \dots$), läßt es sich zeigen, daß die Funktionen ψ_m ein *vollständiges Funktionensystem* bilden (weil sie sämtliche Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators, in diesem Fall \widehat{H} , sind). Dies heißt, daß jede Funktion ψ , die als Wellenfunktion für das System akzeptabel ist, als Linearkombination dieser Funktionen geschrieben werden kann:

$$\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \sum_m c_m \psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.8.3)$$

Die Summe enthält normalerweise unendlich viele Summanden.

Wenn wir jetzt wissen, daß zur Zeit t_0 die Wellenfunktion des Systems $\psi^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ ist, können wir diese Funktion als Linearkombination der Funktionen ψ_m schreiben:

$$\psi^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \sum_m c_m^{(0)} \psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.8.4)$$

Man kann nun einfach nachprüfen, daß die Wellengleichung dann die folgende Lösung hat:

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t) &= \sum_m c_m^{(0)} \exp \left[-\frac{iE_m(t-t_0)}{\hbar} \right] \\ &\times \psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n), \end{aligned} \quad (2.8.5)$$

die die Gleichung

$$\widehat{H}\Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t) = E_k \Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t) \quad (2.8.6)$$

erfüllt. Wenn wir die Schrödingergleichung gelöst haben, können wir einfach die Wellengleichung lösen.

Ein Spezialfall für die Lösung der Wellengleichung tritt dann auf, wenn wir wissen, daß das System zur Zeit $t = t_0$ in einem Zustand ψ_k ist, der ein Eigenzustand des Hamiltonoperators ist:

$$\widehat{H}\psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_k \psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.8.7)$$

In diesem Fall sind also in der Gleichung (2.8.4) alle Entwicklungskoeffizienten $c_m^{(0)} (m \neq k)$ gleich Null und $c_k^{(0)} = 1$. Die in der Gleichung (2.8.5) gegebene Lösung der Wellengleichung wird folglich

$$\begin{aligned} \Psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t) &= \exp \left[-\frac{iE_k(t-t_0)}{\hbar} \right] \\ &\times \psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \end{aligned} \quad (2.8.8)$$

Setzen wir

$$\theta = \frac{E_k(t-t_0)}{\hbar}, \quad (2.8.9)$$

so kann man einfach nachprüfen, daß

$$\begin{aligned} |\exp(-i\theta)|^2 &= \exp(-i\theta)^* \exp(-i\theta) \\ &= \exp(+i\theta) \exp(-i\theta) = (\cos \theta + i \sin \theta) \\ &\times (\cos \theta - i \sin \theta) = 1 \end{aligned} \quad (2.8.10)$$

ist. Wir erhalten dann

$$\begin{aligned}
 |\Psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t)|^2 &= |\exp(-i\theta)|^2 \\
 &\times |\psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2 \\
 &= |\psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2.
 \end{aligned}
 \tag{2.8.11}$$

Die Größe $|\Psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t)|^2$ ist also zeitunabhängig. Diese Größe ist aber genau die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ zur Zeit t (Abschnitt 2.2). Ferner läßt es sich einfach zeigen, daß jeder Erwartungswert (Gleichung (2.4.3))

$$\langle \Psi_k | \hat{f} | \Psi_k \rangle = \int \Psi_k^* \{ \hat{f} \Psi_k \} dV
 \tag{2.8.12}$$

zeitunabhängig ist, wenn der Operator \hat{f} zeitunabhängig ist. Wenn ein Beobachter physikalische Messungen an einem System, das sich zur Zeit $t = t_0$ im Zustand ψ_k befindet, vornimmt, wird er keine zeitliche Änderung feststellen können. Zu jedem späteren Zeitpunkt ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Koordinaten genau so, wie sie zur Zeit t_0 war, und die Erwartungswerte aller zeitunabhängigen Operatoren sind gleichfalls nicht zeitabhängig. Die durch die Gleichung (2.8.8) gegebenen Zustände Ψ_k werden deshalb *stationäre Zustände* genannt.

2.9 Das Variationsprinzip

Betrachten wir die allgemeine Schrödingergleichung

$$\widehat{H}\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n) = E_m\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n),
 \tag{2.9.1}$$

mit den normierten Lösungen $\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n)$, $m = 0, 1, 2, \dots, \infty$. Nehmen wir aus pädagogischen Gründen an, daß das Energiespektrum des Hamiltonoperators \widehat{H} *diskret* (Abschnitt 2.4) ist¹. Wir stellen uns auch vor, wir hätten die Eigenwerte nach ihrer Größe geordnet: $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$

Wir lassen nun $\phi(q_1, q_2, \dots, q_n)$ eine willkürliche, normierte Wellenfunktion sein, die die Symmetriebedingungen des Systems (insbesondere das Pauliprinzip)

¹Das Variationsprinzip gilt für jedes Schrödingerproblem, egal ob das Spektrum diskret oder kontinuierlich ist. Der Einfachheit halber beweisen wir aber nur das Variationsprinzip für diskrete Spektren.

erfüllt. Wie wir es schon im Abschnitt 2.8 gesehen haben, bildet der Gesamtsatz aller Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators ein *vollständiges Funktionensystem*. Dies bedeutet, daß wir die willkürliche Wellenfunktion $\phi(q_1, q_2, \dots, q_n)$ als Linearkombination der Funktionen $\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n)$ schreiben können:

$$\phi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n). \quad (2.9.2)$$

Wir berechnen jetzt den Erwartungswert (Abschnitt 2.4) des Hamiltonoperators \widehat{H} für die Wellenfunktion $\phi(q_1, q_2, \dots, q_n)$:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \widehat{H} | \phi \rangle &= \left\langle \sum_{m=0}^{\infty} a_m \psi_m \left| \widehat{H} \right| \sum_{k=0}^{\infty} a_k \psi_k \right\rangle \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_m^* a_k \langle \psi_m | \widehat{H} | \psi_k \rangle \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_m^* a_k E_k \langle \psi_m | \psi_k \rangle. \end{aligned} \quad (2.9.3)$$

Dabei haben wir die Gleichung (2.9.1) benutzt. Wir haben vorausgesetzt, daß die Lösungen ψ_m normiert sind. Man kann ferner zeigen, daß verschiedene Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators orthogonal zueinander sind (Abschnitt 2.2). Wir können diese Ergebnisse als

$$\langle \psi_m | \psi_k \rangle = \delta_{mk} \quad (2.9.4)$$

zusammenfassen, wobei das Kronecker-Symbol δ_{mk} wie folgt definiert ist:

$$\delta_{mk} = \begin{cases} 1 & \text{für } m = k \\ 0 & \text{für } m \neq k. \end{cases} \quad (2.9.5)$$

Wir erhalten dann den Erwartungswert (2.9.3) als

$$\langle \phi | \widehat{H} | \phi \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 E_m. \quad (2.9.6)$$

Dieser Ausdruck ist eine Linearkombination aller möglichen Eigenwerte E_m des Hamiltonoperators \widehat{H} , wobei *jeder Eigenwert einen nicht-negativen Koeffizienten* $|a_m|^2 \geq 0$ *hat*. Daraus folgt, daß wir die Summe (2.9.6) mit einer Summe vergleichen können, bei welcher alle E_m -Werte durch den kleinsten Eigenwert, E_0 , ersetzt sind. Dies ergibt die folgende Relation

$$\sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 E_m \geq E_0 \sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2. \quad (2.9.7)$$

Da wir vorausgesetzt haben, daß die willkürliche Wellenfunktion ϕ normiert sei, gilt

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1. \quad (2.9.8)$$

Wir berechnen

$$\begin{aligned} \langle \phi | \phi \rangle &= \left\langle \sum_{m=0}^{\infty} a_m \psi_m \left| \sum_{k=0}^{\infty} a_k \psi_k \right. \right\rangle \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_m^* a_k \langle \psi_m | \psi_k \rangle \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_m^* a_k \delta_{mk} \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2. \end{aligned} \quad (2.9.9)$$

Die Gleichungen (2.9.8) und (2.9.9) ergeben also

$$\sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 = 1, \quad (2.9.10)$$

und wir können dies in den Ausdruck (2.9.7) einsetzen und erhalten

$$\langle \phi | \widehat{H} | \phi \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 E_m \geq E_0. \quad (2.9.11)$$

Damit nun der Spezialfall eintritt, bei welchem

$$\sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 E_m = E_0, \quad (2.9.12)$$

müssen die Entwicklungskoeffizienten a_m durch

$$a_m = \begin{cases} 1 & \text{für } m = 0 \\ 0 & \text{für } m \neq 0 \end{cases} \quad (2.9.13)$$

gegeben sein. In diesem Falle ist

$$\phi = \psi_0 \quad (2.9.14)$$

oder

$$\widehat{H}\phi = E_0\phi, \quad (2.9.15)$$

so daß ϕ die Eigenfunktion des Hamiltonoperators ist, die zur Energie E_0 gehört.

Wir sehen also, daß für eine willkürliche Wellenfunktion ϕ der Erwartungswert $\langle \phi | \widehat{H} | \phi \rangle$ des Hamiltonoperators notwendigerweise größer oder gleich dem kleinsten Eigenwert E_0 des Hamiltonoperators ist .

Wir nennen dieses allgemeine Prinzip *das Variationsprinzip*. Der Erwartungswert E_0 wird ferner nur erreicht für $\phi = \psi_0$, das heißt, wenn ϕ gleich der Eigenfunktion des Hamiltonoperators ist, die zur kleinstmöglichen Energie E_0 gehört.

2.10 Basisfunktionen und Matrizen

Im Abschnitt 2.8 haben wir die Tatsache erwähnt, daß sämtliche Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators ein *vollständiges Funktionensystem* bilden. Wir können diese Tatsache benutzen, um ein allgemeines Verfahren zur Lösung der Schrödingergleichung (2.7.1)

$$\widehat{H}\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_m\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \quad (2.10.1)$$

herzuleiten. Wir wissen, daß sämtliche Eigenfunktionen des Operators \widehat{H} ein vollständiges Funktionensystem bilden. Dies nützt uns aber zunächst nichts, weil wir die Eigenfunktionen nicht kennen. Oft ist es aber möglich, durch (drastische) *Näherungen*, den Hamiltonoperator \widehat{H} durch einen angenäherten Hamiltonoperator \widehat{H}_0 zu ersetzen, dessen Eigenfunktionen bekannt sind. Zum Beispiel kann man bei der Lösung der Elektronen-Schrödingergleichung eines Moleküls einen stark vereinfachten Hamiltonoperator dadurch erhalten, daß man die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen vernachlässigt und nur die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Kernen betrachtet. Ein weiteres Beispiel kann aus der molekularen Rotations-Vibrations-Theorie entliehen werden, wo man zu Beginn den Hamiltonoperator der Vibration durch den Hamiltonoperator eines Satzes nicht-gekoppelter harmonischer Oszillatoren ersetzt. Wir nehmen also an, daß wir einen vereinfachten Hamiltonoperator \widehat{H}_0 erhalten haben, dessen Eigenwerte $E_k^{(0)}$ und Eigenfunktionen $\phi_k^{(0)}$ bekannt sind:

$$\widehat{H}_0\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_k^{(0)}\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.10.2)$$

Die Funktionen $\phi_k^{(0)}$ sind auch alle möglichen Eigenfunktionen des hermiteschen Operators (\widehat{H}_0) und bilden folglich ein vollständiges Funktionensystem. Die Idee ist jetzt, die Eigenfunktionen des Operators \widehat{H} , ψ_m , als Linearkombinationen der Funktionen $\phi_k^{(0)}$ zu schreiben:

$$\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \sum_k c_{km}\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.10.3)$$

Da die Funktionen $\phi_k^{(0)}$ ein vollständiges Funktionensystem bilden, können wir dies ohne Einschränkung tun. Wir nennen die Funktionen $\phi_k^{(0)}$ *Basisfunktionen* für die Eigenfunktionen ψ_m . Wir setzen die Gleichung (2.10.3) in die Gleichung (2.10.1) ein und erhalten

$$\sum_k c_{km} \widehat{H} \phi_k^{(0)} = E_m \sum_k c_{km} \phi_k^{(0)}. \quad (2.10.4)$$

Wir multiplizieren jetzt beide Seiten dieser Gleichung mit der konjugiert komplexen Basisfunktion $\phi_n^{(0)*}$:

$$\sum_k c_{km} \phi_n^{(0)*} \widehat{H} \phi_k^{(0)} = E_m \sum_k c_{km} \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)}, \quad (2.10.5)$$

und integrieren über den Konfigurationsraum:

$$\sum_k c_{km} \int \phi_n^{(0)*} \widehat{H} \phi_k^{(0)} dV = E_m \sum_k c_{km} \int \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)} dV. \quad (2.10.6)$$

Auf der linken Seite dieser Gleichung erkennen wir das *Matrixelement* des Operators \widehat{H} (Gleichung (2.4.2))

$$\langle \phi_n^{(0)} | \widehat{H} | \phi_k^{(0)} \rangle = \int \phi_n^{(0)*} \widehat{H} \phi_k^{(0)} dV \quad (2.10.7)$$

wieder, und auf der rechten Seite finden wir das *Überlappungsintegral* (Gleichung (2.2.9))

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_k^{(0)} \rangle = \int \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)} dV. \quad (2.10.8)$$

Wir können also die Gleichung (2.10.6) wie folgt schreiben:

$$\sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{H} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km} = E_m \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}. \quad (2.10.9)$$

Wir definieren jetzt drei Matrizen: Die Matrix \mathbf{H} hat die Elemente

$$H_{nk} = \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{H} | \phi_k^{(0)} \rangle, \quad (2.10.10)$$

die Matrix \mathbf{S} hat die Elemente

$$S_{nk} = \langle \phi_n^{(0)} | \phi_k^{(0)} \rangle, \quad (2.10.11)$$

und der Spaltenvektor \mathbf{c}_m hat die Elemente

$$\{\mathbf{c}_m\}_k = c_{km}. \quad (2.10.12)$$

Wir können nun die Gleichung (2.10.9) als Matrixgleichung schreiben

$$\mathbf{H}\mathbf{c}_m = E_m\mathbf{S}\mathbf{c}_m \quad (2.10.13)$$

oder

$$[\mathbf{H} - E_m\mathbf{S}]\mathbf{c}_m = \mathbf{0}. \quad (2.10.14)$$

Diese Gleichung stellt das *Eigenwertproblem* einer Matrix dar. Die Matrizen \mathbf{H} und \mathbf{S} sind *quadratisch*, das heißt, die Anzahl ihrer Zeilen ist gleich der Anzahl ihrer Spalten. Die *Dimension* dieser Matrizen (die Anzahl der Spalten oder Zeilen) ist gleich der Anzahl der Summanden in der Linearkombination (2.10.3). Strenggenommen wird im allgemeinen diese Anzahl der Summanden unendlich groß sein, weil der hermitesche Operator \widehat{H}_0 normalerweise unendlich viele Eigenfunktionen hat. In praktischen Rechnungen müssen wir jedoch die Wellenfunktion ψ_m durch eine Linearkombination mit endlich vielen Summanden annähern,

$$\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \approx \sum_{k=0}^N c_{km} \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.10.15)$$

In dieser Näherung haben die Matrizen \mathbf{S} und \mathbf{H} N Zeilen und N Spalten. In diesem Fall kann die Gleichung (2.10.14) mit Hilfe eines Rechners gelöst werden. Man sagt, daß man die Matrix \mathbf{H} *diagonalisiert*, indem man die Eigenwerte E_m und die Entwicklungskoeffizienten c_{km} ermittelt. Wir werden im Moment nicht näher darauf eingehen, wie man numerisch Matrizen diagonalisiert. Jede Computer-Programm-bibliothek enthält Routinen, die Matrixdiagonalisationen ausführen können. Die Gleichungen (2.10.3)-(2.10.15) liefern also eine praktikable Methode zur Lösung der Schrödingergleichung.

2.11 Kommutierende Operatoren

Betrachten wir zwei Operatoren \widehat{f} und \widehat{g} , die beide hermitisch sind. Man kann relativ einfach zeigen, daß ein vollständiges Funktionensystem gemeinsamer Eigenfunktionen der beiden Operatoren existiert, wenn die beiden Operatoren kommutieren, das heißt wenn

$$[\widehat{f}, \widehat{g}] = \widehat{f}\widehat{g} - \widehat{g}\widehat{f} = 0. \quad (2.11.1)$$

Es gibt also ein vollständiges Funktionensystem $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4, \Psi_5, \Psi_6, \dots$, das so beschaffen ist, daß jede Funktion gleichzeitig eine Eigenfunktion von \widehat{f} und \widehat{g} ist:

$$\widehat{f}\Psi_k = f_k\Psi_k \quad (2.11.2)$$

und

$$\hat{g}\Psi_k = g_k\Psi_k. \quad (2.11.3)$$

Dieses bedeutet *nicht*, daß jede Eigenfunktion von \hat{f} notwendigerweise eine Eigenfunktion von \hat{g} ist. Es bedeutet nur, daß es möglich ist, ein vollständiges Funktionensystem zu finden, das sich aus gleichzeitigen Eigenfunktionen der beiden Operatoren zusammensetzt.

Bei der Lösung der Schrödingergleichung der Rotation und Schwingung eines Moleküls werden wir öfter dieses Ergebnis benutzen. Insbesondere werden wir als extremes Beispiel betrachten, wenn die beiden Operatoren \hat{f} und \hat{g} von völlig verschiedenen Koordinaten abhängen. Nehmen wir an, daß \hat{f} von den Koordinaten $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ abhängt, während \hat{g} von ganz anderen Koordinaten $(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m)$ abhängig ist. Zum Beispiel könnten die q_i -Koordinaten die Rotationskoordinaten eines Moleküls (siehe unten) sein, während die r_i -Koordinaten die Schwingungskordinaten sind. In diesem Fall kann man sich einfach davon überzeugen, daß die beiden Operatoren $\hat{f}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ und $\hat{g}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m)$ notwendigerweise kommutieren müssen. Stellen wir uns jetzt vor, daß wir die Eigenwertprobleme von \hat{f} und \hat{g} bereits gelöst haben. Das heißt, wir kennen zwei Folgen von Eigenfunktionen $\phi_k^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$, $k = 1, 2, 3, \dots$, und $\phi_j^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m)$, $j = 1, 2, 3, \dots$, die die Gleichungen

$$\hat{f}\phi_k^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = f_k\phi_k^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \quad (2.11.4)$$

und

$$\hat{g}\phi_j^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m) = g_j\phi_j^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m) \quad (2.11.5)$$

erfüllen, wobei f_k und g_j Eigenwerte sind.

Da \hat{f} und \hat{g} kommutieren, existiert zusätzlich zu den "getrennten" Eigenfunktionen $\phi_k^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ und $\phi_j^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m)$ ein vollständiges Funktionensystem gemeinsamer Eigenfunktionen $\Psi_i(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m)$, $i = 1, 2, 3, \dots$, die die Gleichungen (2.11.2) und (2.11.3) erfüllen. Es ist unmittelbar klar, daß die Produktfunktionen

$$\begin{aligned} &\Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m) \\ &= \phi_{j_i}^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m) \phi_{k_i}^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \end{aligned} \quad (2.11.6)$$

gemeinsame Eigenfunktionen von \hat{f} und \hat{g} sind. Zum Beispiel wirkt \hat{f} nur auf den q_i -abhängigen Faktor:

$$\hat{f}\Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m)$$

$$\begin{aligned}
&= \widehat{f} \left[\phi_{j_i}^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m) \phi_{k_i}^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \right] \\
&= \phi_{j_i}^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m) \left[\widehat{f} \phi_{k_i}^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \right] \\
&= \phi_{j_i}^{(g)}(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m) \left[f_{k_i} \phi_{k_i}^{(f)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \right] \\
&= f_{k_i} \Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m). \tag{2.11.7}
\end{aligned}$$

In völlig analoger Weise können wir auch zeigen, daß

$$\begin{aligned}
&\widehat{g} \Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m) \\
&= g_{j_i} \Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m). \tag{2.11.8}
\end{aligned}$$

Ferner kann man nun zeigen, daß die Produktfunktionen Ψ_i der Gleichung (2.11.6) ein vollständiges Funktionensystem von $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_{m-1}, r_m)$ -abhängigen Funktionen bildet.

Offensichtlich sind die Funktionen Ψ_i auch Eigenfunktionen von $\widehat{f} + \widehat{g}$:

$$\begin{aligned}
&[\widehat{f} + \widehat{g}] \Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m) \\
&= \widehat{f} \Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m) \\
&+ \widehat{g} \Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m) \\
&= [f_{k_i} + g_{j_i}] \Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_{n-1}, q_n, r_1, r_2, \dots, r_{m-1}, r_m). \tag{2.11.9}
\end{aligned}$$

Diese Überlegungen zeigen: wenn zum Beispiel der Hamiltonoperator eines Systems \widehat{H} als Summe zweier unabhängiger Beiträge geschrieben werden kann, wenn also gilt

$$\widehat{H} = \widehat{f} + \widehat{g}, \tag{2.11.10}$$

wobei \widehat{f} und \widehat{g} von ganz verschiedenen Koordinaten abhängen, dann können wir ein vollständiges Funktionensystem von Eigenfunktionen von \widehat{H} dadurch ermitteln, daß wir erst die beiden Eigenwertgleichungen von \widehat{f} und \widehat{g} , Gln. (2.11.4) und Gln. (2.11.5), unabhängig voneinander lösen. Diese Gleichungen liefern uns die Eigenwerte f_k und g_j und die entsprechenden Eigenfunktionen $\phi_k^{(f)}$ und $\phi_j^{(g)}$. Die Gesamtheit aller Produkte

$$\Psi_i = \phi_{k_i}^{(f)} \phi_{j_i}^{(g)} \tag{2.11.11}$$

bildet dann das gewünschte vollständige Funktionensystem von Eigenfunktionen von \widehat{H} , wobei die Funktion in Gln. (2.11.11) die Gleichung

$$\widehat{H} \Psi_i = [f_{k_i} + g_{j_i}] \Psi_i \tag{2.11.12}$$

erfüllt.

2.12 Rayleigh-Schrödinger Störungsrechnung

2.12.1 Nicht-Entartete Zustände

Im Abschnitt 2.10 konnten wir zeigen, wie man durch Matrixdiagonalisierung die Eigenwerte E_m und Eigenfunktionen ψ_m eines Hamiltonoperators \widehat{H} ermitteln kann und damit die Schrödingergleichung

$$\widehat{H}\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_m\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \quad (2.12.1)$$

lösen kann. Wir führten in jenem Abschnitt einen vereinfachten Hamiltonoperator \widehat{H}_0 ein, dessen Schrödingerproblem wir lösen konnten:

$$\widehat{H}_0\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_k^{(0)}\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n), \quad (2.12.2)$$

so daß die Eigenwerte $E_k^{(0)}$ und Eigenfunktionen $\phi_k^{(0)}$ nun bekannt sind. Wir benutzen weiterhin die Tatsache, daß die Gesamtheit aller Eigenfunktionen $\phi_k^{(0)}$ ein vollständiges Funktionensystem bildet [Abschnitt 2.8], um eine Eigenfunktion ψ_m des Hamiltonoperators \widehat{H} als Linearkombination der bekannten *Basisfunktionen* $\phi_k^{(0)}$ zu schreiben:

$$\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \sum_k c_{km}\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.12.3)$$

Es konnte ferner gezeigt werden, daß die Eigenwerte E_m und die Entwicklungskoeffizienten c_{km} als Lösung des Eigenwertproblems einer Matrix [Gleichung (2.10.14)] ermittelt werden konnten. Dieses Eigenwertproblem kann numerisch gelöst werden, wenn wir die Funktion ψ_m durch eine Linearkombination mit endlich vielen Summanden annähern [Gleichung (2.10.15)]:

$$\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \approx \sum_{k=0}^N c_{km}\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (2.12.4)$$

In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns im Grunde genommen mit derselben Problemstellung wie im Abschnitt 2.10, aber wir betrachten hier die besondere Situation, bei welcher die beiden Operatoren \widehat{H} und \widehat{H}_0 *fast* dieselben Eigenwerte haben. Für jeden Eigenwert des Operators \widehat{H}_0 , $E_m^{(0)}$, gibt es also einen Eigenwert des Operators \widehat{H} , E_m , so daß

$$E_m \approx E_m^{(0)}. \quad (2.12.5)$$

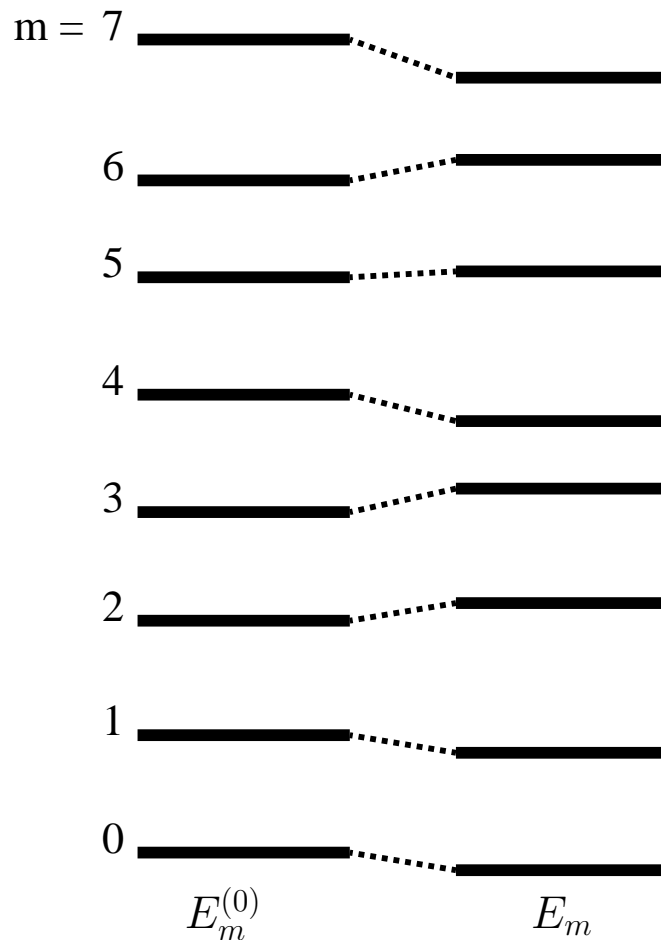


Abbildung 2.1: Die Eigenwerte $E_m^{(0)}$ des Hamiltonoperators \widehat{H}_0 und die Eigenwerte E_m des Hamiltonoperators \widehat{H} . Die Energieabstände $|E_m - E_m^{(0)}|$ sind klein im Vergleich zu den Abständen $|E_{m+1}^{(0)} - E_m^{(0)}|$ zwischen den “ungestörten” Energien [In der Abbildung sind die Energieabstände $|E_m - E_m^{(0)}|$ übertrieben dargestellt].

Wir illustrieren dieses Verhalten [in etwas übertriebener Weise] in der Abbildung 2.1. Das Energiespektrum E_m des Operators \widehat{H} unterscheidet sich also wenig vom Energiespektrum $E_m^{(0)}$ des Operators \widehat{H}_0 , und man sagt, daß der Operator

$$\widehat{V} = \widehat{H} - \widehat{H}_0 \quad (2.12.6)$$

eine *Störung* des Operators \widehat{H}_0 ist. Damit meint man, daß man den Operator \widehat{V} als klein gegenüber dem Operator \widehat{H}_0 ansehen kann. Wir werden später im Detail klären, was es genau bedeutet, wenn ein Operator “klein” gegenüber einem anderen

Operator ist. Das besondere Verfahren zur angenäherten Lösung der Schrödinger-Gleichung (2.12.1), das man verwenden kann, wenn die beiden Operatoren \widehat{H} und \widehat{H}_0 wenig voneinander abweichen, nennt man *Störungstheorie* (*perturbation theory*). Wir werden hier kurz die Störungstheorie beschreiben.

Der mathematische Ausgangspunkt für die Herleitung der Störungstheorie ist die Taylorsche Reihe, die wir für eine Funktion $f(x)$, die von einer einzigen Variablen x abhängt, als

$$\begin{aligned} f(x_0 + \lambda) &= f(x_0) + f^{(1)}(x_0)\lambda + \frac{1}{2}f^{(2)}(x_0)\lambda^2 + \dots + \frac{1}{n!}f^{(n)}(x_0)\lambda^n + \dots \\ &= a_0 + a_1\lambda + a_2\lambda^2 + \dots + a_n\lambda^n + \dots \end{aligned} \quad (2.12.7)$$

schreiben können, wobei $f^{(n)}$ die n -te Ableitung der Funktion f nach der Variablen x und $a_n = \frac{1}{n!}f^{(n)}(x_0)$ ist. Kennt man die Funktionswerte $f(x_0)$, $f^{(1)}(x_0)$, $f^{(2)}(x_0)$, \dots , $f^{(\ell)}(x_0)$, dann kann man die Funktionswerte $f(x_0 + \lambda)$ mittels der Taylorschen Reihe berechnen. Die Funktionswerte können nur für die Grenze $\ell \rightarrow \infty$ exakt berechnet werden. In der Praxis jedoch können wir nur einen endlichen Wert für ℓ verwenden und erhalten dadurch angenäherte Funktionswerte. Wenn λ klein ist, ist der Unterschied

$$\begin{aligned} f(x_0 + \lambda) - f(x_0) &= \Delta f = f^{(1)}(x_0)\lambda + \frac{1}{2}f^{(2)}(x_0)\lambda^2 + \dots + \frac{1}{n!}f^{(n)}(x_0)\lambda^n + \dots \\ &= a_1\lambda + a_2\lambda^2 + \dots + a_n\lambda^n + \dots \end{aligned} \quad (2.12.8)$$

eine kleine *Korrektur* zum Funktionswert $f(x_0)$.

Wir betrachten nun das allgemeine Problem bei welchem wir die Eigenwerte $E_m^{(0)}$ des Operators \widehat{H}_0 kennen, aber die Eigenwerte E_m des Operators \widehat{H} berechnen möchten. Wenn die Gleichung (2.12.5) erfüllt ist, können wir formal den Unterschied $\Delta E_m = E_m - E_m^{(0)}$ als eine kleine Korrektur zur Energie $E_m^{(0)}$ betrachten, genau wie man in der Gleichung (2.12.8) den Unterschied Δf als eine kleine Korrektur des Funktionswertes $f(x_0)$ betrachten kann. Das Ziel der Störungsrechnung ist es, durch eine geschickte Anwendung der Taylorschen Reihe die Korrektur ΔE_m in derselben Weise zu berechnen, wie man in der Gleichung (2.12.8) die Korrektur Δf berechnet.

Man kann jetzt fragen, wie man überhaupt im vorliegenden Fall die Taylorsche Reihe ins Spiel bringen kann. Man benötigt dazu einen besonderen Trick. Dieser Trick besteht in der Einführung eines sogenannten *Störungsparameters* λ ,

wobei $0 \leq \lambda \leq 1^2$, und eines neuen Hamiltonoperators

$$\widehat{\mathcal{H}}(\lambda) = \widehat{H}_0 + \lambda \widehat{V}. \quad (2.12.9)$$

Offensichtlich ist $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda = 0) = \widehat{H}_0$ und $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda = 1) = \widehat{H}$. Wir möchten jetzt das allgemeine Eigenwertproblem des Hamiltonoperators $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda)$ lösen:

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{H}}(\lambda)\psi_m^{(\lambda)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \\ = E_m(\lambda)\psi_m^{(\lambda)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n), \end{aligned} \quad (2.12.10)$$

wobei wir explizit angeben, daß die Eigenwerte und Eigenfunktionen dieses Operators von λ abhängen. Da die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators \widehat{H}_0 , $\phi_k^{(0)}$, ein vollständiges Funktionensystem bilden, können wir ohne Einschränkung die Eigenfunktion $\psi_m^{(\lambda)}$ als eine Linearkombination dieser Funktionen schreiben:

$$\begin{aligned} \psi_m^{(\lambda)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \\ = \sum_k c_{km}(\lambda)\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \end{aligned} \quad (2.12.11)$$

Wir haben nun λ -abhängige Eigenwerte $E_m(\lambda)$ des Hamiltonoperators $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda)$ eingeführt. Dabei haben wir die Eigenfunktionen $\psi_m^{(\lambda)}$ dieses Operators durch λ -abhängige Entwicklungskoeffizienten $c_{km}(\lambda)$ ausgedrückt. Der Trick der *Rayleigh-Schrödinger'schen Störungsrechnung* ist nun, diese Funktionen als Taylorsche Reihen in λ auszudrücken:

$$E_m(\lambda) = E_m^{(0)} + E_m^{(1)}\lambda + E_m^{(2)}\lambda^2 + E_m^{(3)}\lambda^3 + \dots \quad (2.12.12)$$

und

$$c_{km}(\lambda) = c_{km}^{(0)} + c_{km}^{(1)}\lambda + c_{km}^{(2)}\lambda^2 + c_{km}^{(3)}\lambda^3 + \dots \quad (2.12.13)$$

Für $\lambda = 0$ ist $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda = 0) = \widehat{H}_0$, und wir erhalten, wie erwartet, aus der Gleichung (2.12.12)

$$E_m(\lambda = 0) = E_m^{(0)}. \quad (2.12.14)$$

Ferner erhalten wir aus der Gleichung (2.12.13)

$$c_{km}(\lambda = 0) = c_{km}^{(0)}. \quad (2.12.15)$$

Wir wissen aber, daß die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda = 0)$ mit den Eigenfunktionen des Hamiltonoperators \widehat{H}_0 identisch sind, das heißt

$$\psi_m^{(\lambda=0)} = \phi_m^{(0)}, \quad (2.12.16)$$

²Der Störungsparameter hat keine physikalische Bedeutung. Wir brauchen ihn nur, um formal die Energiekorrektur ΔE_m als eine Taylorsche Reihe in λ schreiben zu können.

und mit Hilfe dieser Gleichung und der Gleichung (2.12.11) ergibt sich

$$c_{km}^{(0)} = \delta_{km}, \quad (2.12.17)$$

wobei das Kronecker-Symbol δ_{km} wie folgt definiert ist:

$$\delta_{km} = \begin{cases} 1 & \text{für } k = m \\ 0 & \text{für } k \neq m. \end{cases} \quad (2.12.18)$$

Das Ziel der Störungsrechnung ist nun die Berechnung von Näherungswerten der Eigenwerte und Eigenfunktionen des Operators $\widehat{H} = \widehat{\mathcal{H}}(\lambda = 1)$. Wenn man die Entwicklungskoeffizienten $E_m^{(i)}$ und $c_{km}^{(i)}$, $i = 0, 1, 2, \dots, \ell$ kennen würde, könnte man diese angenäherten Werte berechnen, indem man in den Gleichungen (2.12.12) und (2.12.13) $\lambda = 1$ setzen würde [und die Summationen beim Term $E_m^{(\ell)} \lambda^\ell$ beziehungsweise $c_{km}^{(\ell)} \lambda^\ell$ abbrechen würde]. Es stellt sich jedoch heraus, daß man anhand der Schrödingergleichung (2.12.10) tatsächlich die Entwicklungskoeffizienten $E_m^{(i)}$ und $c_{km}^{(i)}$, $i = 0, 1, 2, \dots, \ell$, für einen willkürlichen ℓ -Wert berechnen kann. Wir werden hier skizzieren, wie man diese Berechnung durchführt.

Als ersten Schritt setzen wir die Gleichung (2.12.11) in die Gleichung (2.12.10) ein:

$$\begin{aligned} & \sum_k c_{km}(\lambda) \left\{ \widehat{H}_0 + \lambda \widehat{V} \right\} \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \\ &= \sum_k c_{km}(\lambda) E_m(\lambda) \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n), \end{aligned} \quad (2.12.19)$$

wobei wir die Gleichung (2.12.9) benutzt haben. Benutzen wir die Beziehung $\widehat{H}_0 \phi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \phi_k^{(0)}$ [Gleichung (2.12.2)], können wir die Gleichung (2.12.19) in die folgende Form überführen:

$$\begin{aligned} & \sum_k c_{km}(\lambda) \left\{ E_k^{(0)} + \lambda \widehat{V} \right\} \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \\ &= \sum_k c_{km}(\lambda) E_m(\lambda) \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \end{aligned} \quad (2.12.20)$$

Wir folgen nun dem im Abschnitt 2.10 beschriebenen Verfahren, indem wir zunächst mit der konjugiert komplexen Basisfunktion $\phi_n^{(0)*}$ beide Seiten dieser Gleichung multiplizieren und dann über den gesamten Konfigurationsraum integrieren:

$$\begin{aligned} & \sum_k c_{km}(\lambda) \left\{ E_k^{(0)} \int \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)} dV + \lambda \int \phi_n^{(0)*} \widehat{V} \phi_k^{(0)} dV \right\} \\ &= \sum_k c_{km}(\lambda) E_m(\lambda) \int \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)} dV. \end{aligned} \quad (2.12.21)$$

Wir definieren

$$\langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle = \int \phi_n^{(0)*} \widehat{V} \phi_k^{(0)} dV. \quad (2.12.22)$$

Ferner nehmen wir an, daß die Funktionen $\phi_k^{(0)}$ normiert sind, und, da sie gleichzeitig die Eigenfunktionen des hermiteschen Operators \widehat{H}_0 sind, kann man beweisen, daß sie orthogonal zueinander sein müssen. Wir können dies wie folgt zusammenfassen:

$$\int \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)} dV = \delta_{nk}, \quad (2.12.23)$$

wobei das Kronecker-Symbol durch die Gleichung (2.12.18) definiert ist. Wenn wir die Gleichungen (2.12.22) und (2.12.23) in die Gleichung (2.12.21) einsetzen, erhalten wir

$$c_{nm}(\lambda) \{ E_m(\lambda) - E_n^{(0)} \} = \lambda \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}(\lambda). \quad (2.12.24)$$

In den formalen Rechnungen, die wir hier durchgeführt haben, beabsichtigen wir das Eigenwertproblem (2.12.10) für einen willkürlichen Wert von λ [$0 \leq \lambda \leq 1$] zu lösen. Wir erhielten also die Eigenwerte $E_m(\lambda)$ und die Entwicklungskoeffizienten $c_{km}(\lambda)$ als Funktionen von λ . Wenn man diese Reihenentwicklungen in die Gleichung (2.12.24) einsetzt, kann man die Koeffizienten $E_m^{(\ell)}$ und $c_{km}^{(\ell)}$, $\ell = 0, 1, 2, \dots$ bestimmen. Zum Beispiel erhält man, wenn man die Reihenentwicklung bei λ^4 abbricht, die Gleichung (2.12.24) in folgender Form

$$\begin{aligned} & [c_{nm}^{(0)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})] \\ & + \lambda [c_{nm}^{(0)} E_m^{(1)} + c_{nm}^{(1)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})] \\ & + \lambda^2 [c_{nm}^{(0)} E_m^{(2)} + c_{nm}^{(1)} E_m^{(1)} + c_{nm}^{(2)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})] \\ & + \lambda^3 [c_{nm}^{(0)} E_m^{(3)} + c_{nm}^{(1)} E_m^{(2)} + c_{nm}^{(2)} E_m^{(1)} + c_{nm}^{(3)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})] \\ & + \lambda^4 [c_{nm}^{(0)} E_m^{(4)} + c_{nm}^{(1)} E_m^{(3)} + c_{nm}^{(2)} E_m^{(2)} + c_{nm}^{(3)} E_m^{(1)} + c_{nm}^{(4)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})] \\ & = \lambda \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(0)} + \lambda^2 \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(1)} \\ & + \lambda^3 \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(2)} + \lambda^4 \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(3)}. \end{aligned} \quad (2.12.25)$$

Der Trick ist nun, daß man die Koeffizienten von λ^i auf beiden Seiten dieser Gleichung für $i = 0, 1, 2, \dots$ vergleicht.

Für λ^0 erhält man

$$c_{nm}^{(0)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = 0. \quad (2.12.26)$$

Wir sehen, daß die durch die Gleichung (2.12.17) gegebenen Werte für $c_{km}^{(0)}$ die obige Gleichung erfüllen.

Für $\ell > 0$ erhält man für die Koeffizienten von λ^ℓ

$$\sum_{j=0}^{\ell-1} c_{nm}^{(j)} E_m^{(\ell-j)} + c_{nm}^{(\ell)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(\ell-1)}, \quad (2.12.27)$$

indem wir auf der linken Seite der Gleichung (2.12.27) den Koeffizienten von λ^ℓ auf der linken Seite der Gleichung (2.12.25) aufschreiben. Auf der rechten Seite der Gleichung (2.12.27) finden wir den Koeffizienten von λ^ℓ , der auf der rechten Seite der Gleichung (2.12.25) zu finden ist. Die Gleichungen (2.12.27) für $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ können systematisch gelöst werden, und wir werden diesen Lösungsweg skizzieren.

Für $\ell = 1$ wird die Gleichung (2.12.27)

$$c_{nm}^{(0)} E_m^{(1)} + c_{nm}^{(1)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(0)}. \quad (2.12.28)$$

Wir betrachten zunächst diese Gleichung für $n = m$ und erhalten in diesem speziellen Falle mit Hilfe der Gleichung (2.12.17)

$$E_m^{(1)} = \langle \phi_m^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle. \quad (2.12.29)$$

Für $m \neq n$ können wir die Gleichung (2.12.28) wie folgt umformen:

$$c_{nm}^{(1)} = \frac{\langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (2.12.30)$$

Der Koeffizient $c_{mm}^{(1)}$ kann nicht ermittelt werden. Man kann ihn willkürlich wählen. Im allgemeinen wählt man $c_{mm}^{(1)} = 0$.

Diesen Prozess kann man im Prinzip für jede höhere λ -Potenz fortsetzen. Man wird einsehen, daß die Koeffizienten $c_{mm}^{(\ell)}$, $\ell = 1, 2, 3, \dots$ durch die allgemeinen Gleichungen (2.12.27) nicht ermittelt werden können. Folglich sind diese Koeffizienten willkürlich wählbar. Man setzt $c_{mm}^{(\ell)} = 0$. Mit dieser Wahl kann man für $n = m$ die allgemeinen Gleichungen (2.12.27) wie folgt umschreiben:

$$c_{mm}^{(0)} E_m^{(\ell)} = \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(\ell-1)}. \quad (2.12.31)$$

Oder mit der Gleichung (2.12.17) ergibt sich

$$E_m^{(\ell)} = \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(\ell-1)}. \quad (2.12.32)$$

Für $m \neq n$ liefert die Gleichung (2.12.27) die Werte für $c_{nm}^{(\ell)}$:

$$c_{nm}^{(\ell)} = \frac{1}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \left\{ \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(\ell-1)} - \sum_{j=0}^{\ell-1} c_{nm}^{(j)} E_m^{(\ell-j)} \right\}. \quad (2.12.33)$$

In den Gleichungen (2.12.32) und (2.12.33) sind die Grössen $E_k^{(0)}$ und $\langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle$ [wobei n und k willkürlich sind] von Anfang an bekannt. Wir sehen nun ein, daß wir nach der Ermittlung der Koeffizienten $c_{nm}^{(1)}$ [Gleichung (2.12.30)] durch die Gleichung (2.12.32) die Energien $E_m^{(2)}$ berechnen können. Ferner wird eine Untersuchung der Indizes auf der rechten Seite der Gleichung (2.12.33) zeigen, daß wir jetzt alle notwendigen Informationen gesammelt haben, um die Koeffizienten $c_{nm}^{(2)}$ zu berechnen. Allgemein können wir sagen: wenn wir für einen willkürlichen ℓ -Wert alle Koeffizienten $E_m^{(\ell')}$ und $c_{nm}^{(\ell')}$, $\ell' = 0, 1, 2, \dots, \ell$ kennen, dann können wir die Koeffizienten $E_m^{(\ell+1)}$ und $c_{nm}^{(\ell+1)}$ berechnen. Wenn wir also $E_m^{(1)}$ und $c_{nm}^{(1)}$ mit Hilfe der Gleichungen (2.12.29) und (2.12.30) ermittelt haben, können wir auch die Koeffizienten $E_m^{(2)}$ und $c_{nm}^{(2)}$ berechnen. Ferner können wir die Koeffizienten $E_m^{(3)}$ und $c_{nm}^{(3)}$ sowie die Koeffizienten $E_m^{(4)}$ und $c_{nm}^{(4)}$ berechnen. Und so weiter. Wir sagen, daß wir die Gleichungen (2.12.32) und (2.12.33) *rekursiv* lösen.

Es gibt zwei Möglichkeiten, das rekursive Verfahren durchzuführen. Man kann einmal die Berechnung numerisch durchführen und die *numerischen Werte* für $E_m^{(\ell)}$ und $c_{nm}^{(\ell)}$ im Rechner abspeichern. Die andere Möglichkeit besteht darin, die Gleichungen (2.12.32) und (2.12.33) algebraisch zu behandeln und analytische Ausdrücke für die Koeffizienten $E_m^{(\ell)}$ und $c_{nm}^{(\ell)}$ als Funktionen der Grössen $E_k^{(0)}$ und $\langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle$ abzuleiten. Diese algebraische Methode wird allerdings schnell sehr mühsam und kann nur für kleine ℓ -Werte durchgeführt werden. So sind die Korrektorkoeffizienten zweiter Ordnung $E_m^{(2)}$ und $c_{nm}^{(2)}$ gegeben durch:

$$E_m^{(2)} = \sum_{k \neq m} \frac{\langle \phi_m^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle \langle \phi_k^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (2.12.34)$$

und (für $n \neq m$)

$$c_{nm}^{(2)} = \sum_{k \neq m} \frac{\{ \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle - \delta_{kn} \langle \phi_m^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle \} \langle \phi_k^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})}. \quad (2.12.35)$$

Der Koeffizient $c_{mm}^{(2)}$ verschwindet. Ferner ist die Energiekorrektur dritter Ordnung $E_m^{(3)}$ gegeben durch den Ausdruck

$$E_m^{(3)} = \sum_{n \neq m} \sum_{k \neq m} \langle \phi_m^{(0)} | \widehat{V} | \phi_n^{(0)} \rangle$$

$$\times \frac{\{\langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle - \delta_{kn} \langle \phi_m^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle\} \langle \phi_k^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})}. \quad (2.12.36)$$

Wenn wir jetzt rekursiv die Koeffizienten $E_m^{(\ell')}$ und $c_{nm}^{(\ell')}$ zu einer gegebenen Ordnung ℓ , das heißt für $\ell' = 0, 1, 2, \dots, \ell$, berechnet haben, erhalten wir die angenäherten Lösungen der Schrödingergleichung (2.12.1), wenn wir in den Gleichungen (2.12.12) und (2.12.13) $\lambda = 1$ setzen. Für $\lambda = 1$ ist ja $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda = 1) = \widehat{H}$, und das Schrödingerproblem (2.12.10) des Hamiltonoperators $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda)$, das wir durch die Störungsrechnung formal gelöst haben, wird dann mit dem Schrödingerproblem (2.12.1) des Hamiltonoperators \widehat{H} , das wir eigentlich lösen möchten, identisch. Als angenäherte Lösungen der Schrödingergleichung (2.12.1) betrachten wir also die Energien [Gleichung (2.12.12) für $\lambda = 1$]

$$E_m^{\ell. \text{ Ordnung}} = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + E_m^{(3)} + \dots + E_m^{(\ell)} \quad (2.12.37)$$

und die zugehörigen Entwicklungskoeffizienten [Gleichung (2.12.13) für $\lambda = 1$]

$$c_{km}^{\ell. \text{ Ordnung}} = c_{km}^{(0)} + c_{km}^{(1)} + c_{km}^{(2)} + c_{km}^{(3)} + \dots + c_{km}^{(\ell)}. \quad (2.12.38)$$

Damit können wir die angenäherten Wellenfunktionen wie folgt berechnen [Gleichung (2.12.3)]:

$$\begin{aligned} \psi_m^{\ell. \text{ Ordnung}}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \\ = \sum_k c_{km}^{\ell. \text{ Ordnung}} \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \end{aligned} \quad (2.12.39)$$

Zum Schluß sollten wir diskutieren, unter welchen Umständen wir die Störungsrechnung anwenden können. Wenn wir die Korrekturen $E_m^{(\ell)}$ und $c_{nm}^{(\ell)}$ für $\ell \rightarrow \infty$ berechneten, würden die angenäherten Lösungen $E_m^{\infty. \text{ Ordnung}}$ und $c_{km}^{\infty. \text{ Ordnung}}$ identisch mit den exakten Lösungen sein. Es wäre aber kaum sinnvoll, die exakten Lösungen in dieser Weise zu ermitteln. Wenn wir eine Störungsrechnung bis zu sehr hoher Ordnung durchführten, erforderte dies dieselbe Arbeit, wie wenn die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators direkt diagonalisiert würde, wie es in Abschnitt 2.10 beschrieben wurde. Damit eine Störungsrechnung sinnvoll ist, müssen wir fordern, daß Ergebnisse niedriger Ordnung, zum Beispiel $E_m^{4. \text{ Ordnung}}$ und $c_{km}^{4. \text{ Ordnung}}$, eine akzeptable Näherung der exakten Lösungen liefern. Damit dies der Fall ist, müssen die Größen $E_m^{(\ell)}$ und $c_{nm}^{(\ell)}$, $\ell > 0$, *kleine Korrekturen* der Energien $E_m^{(0)}$ und der Koeffizienten $c_{nm}^{(0)}$ sein. Insbesondere muß gelten, daß

$$|E_m^{(1)}| \ll |E_m^{(0)}| \quad (2.12.40)$$

und

$$|c_{nm}^{(1)}| \ll |c_{mm}^{(0)}| = 1. \quad (2.12.41)$$

Die Gleichungen (2.12.29) und (2.12.30) zeigen, daß diese Bedingungen erfüllt sein werden, wenn ($m \neq n$)

$$|\langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle| \ll |E_m^{(0)} - E_n^{(0)}|. \quad (2.12.42)$$

Um Störungstheorie anwenden zu können, müssen wir also fordern, daß die nicht-diagonalen Elemente des Operators \widehat{V} sehr viel kleiner sind als die Energieabstände zwischen den Energien nullter Ordnung. Man kann zeigen, daß bei Erfüllung dieser Bedingung die Korrekturkoeffizienten $E_m^{(\ell)}$ und $c_{nm}^{(\ell)}$ schnell kleiner werden, wenn ℓ wächst. Man sagt, daß die Reihenentwicklungen (2.12.12) und (2.12.13) schnell *konvergieren*. Die Gleichung (2.12.42) ist also die allgemeine Bedingung für die Anwendung von Störungstheorie.

2.12.2 Entartete oder Quasi-Entartete Zustände

Im Abschnitt 2.12.1 haben wir die Störungstheorie für den Fall beschrieben, bei welchem der “ungestörte” Zustand $\phi_m^{(0)}$ *nicht entartet* ist. Das heißt, daß es für den Eigenwert $E_m^{(0)}$ nur *eine* Eigenfunktion $\phi_m^{(0)}$ gibt, die eine Lösung der Schrödingergleichung (2.12.2) ist, und daß alle andere Eigenwerte energetisch weit entfernt sind. Im Falle, wenn es mehrere Wellenfunktionen $\phi_{m,k}^{(0)}$, $k = 1, 2, \dots, k_{\max}$ gibt, die zum selben Eigenwert $E_m^{(0)}$ gehören, spricht man von einem k_{\max} -*fach entarteten* Zustand.

Es kann auch mehrere Wellenfunktionen $\phi_{m,k}^{(0)}$, $k = 1, 2, \dots, k_{\max}$ geben, deren Eigenwerte $E_{m,k}^{(0)}$ nicht *exakt* gleich sind, die aber jedoch energetisch so dicht aneinander liegen, daß

$$|\langle \phi_{m,k}^{(0)} | \widehat{V} | \phi_{m,k'}^{(0)} \rangle| \approx |E_{m,k}^{(0)} - E_{m,k'}^{(0)}|. \quad (2.12.43)$$

Für diesen Satz von Zuständen ist die Bedingung in Gln. (2.12.42) also nicht erfüllt. Wenn wir jedoch einen Zustand $\phi_{m,k}^{(0)}$ betrachten, der zum Zustandssatz gehört, und ihn mit einem anderen Zustand $\phi_n^{(0)}$ vergleichen, der zum Zustandssatz *nicht* gehört, dann ist die Bedingung erfüllt:

$$|\langle \phi_{m,k}^{(0)} | \widehat{V} | \phi_n^{(0)} \rangle| \ll |E_{m,k}^{(0)} - E_n^{(0)}|. \quad (2.12.44)$$

Die k_{\max} Zustände $\phi_{m,k}^{(0)}$, $k = 1, 2, \dots, k_{\max}$, liegen also (verglichen mit den Matrixelementen von \widehat{V}) energetisch dicht beieinander, während sie von allen anderen

Basisfunktionen $\phi_n^{(0)}$ energetisch weit entfernt sind. In diesem Falle sagt man, daß die k_{\max} Zustände *quasi-entartet* sind.

Für entartete oder quasi-entartete Zustände funktioniert die im Abschnitt 2.12.1 behandelte Störungsrechnung nicht. Sie muß wie folgt modifiziert werden:

Die Störungstheorie 2. Ordnung für entartete Zustände besagt, daß zwischen allen Eigenwerten von \widehat{H} eine Gruppe von k_{\max} Eigenwerten “in der Nähe” der Energien nullter Ordnung $E_{m,k}^{(0)}$, $k = 1, 2, \dots, k_{\max}$, liegt, und daß wir diese Energien annäherungsweise durch Diagonalisierung einer $k_{\max} \times k_{\max}$ Matrix mit den Elementen

$$h_{kk'} = \delta_{kk'} E_{m,k}^{(0)} + \langle \phi_{m,k}^{(0)} | \widehat{V} | \phi_{m,k'}^{(0)} \rangle + \frac{1}{2} \sum_n \langle \phi_{m,k}^{(0)} | \widehat{V} | \phi_n^{(0)} \rangle \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_{m,k'}^{(0)} \rangle \left[\frac{1}{E_{m,k}^{(0)} - E_n^{(0)}} + \frac{1}{E_{m,k'}^{(0)} - E_n^{(0)}} \right] \quad (2.12.45)$$

erhalten können, wobei die Summe über alle Zustände n läuft, die nicht zum entarteten oder quasi-entarteten Zustandssatz gehören. Die gesamte Wechselwirkung zwischen den Basisfunktionen im Satz $\phi_{m,k}^{(0)}$, $k = 1, 2, \dots, k_{\max}$, und allen anderen Basisfunktionen $|\phi_n^{(0)}\rangle$ wird durch das zweite Glied der Gleichung (2.12.45) berücksichtigt. Mit $k_{\max} = 1$ erhält man aus der Gleichung (2.12.45) den gewohnten Ausdruck der Störungstheorie zweiter Ordnung für nicht-entartete Zustände (Gleichung (2.12.34)).

Kapitel 3

Das zweiatomige Molekül I

3.1 Koordinaten

Um eine Grundlage für die weiteren Überlegungen zu schaffen, diskutieren wir in diesem einführenden Kapitel das einfachst denkbare Molekül, also ein Molekül, welches sich aus zwei Atomen zusammensetzt. (Moleküle, die sich aus *mehr* als zwei Atomen zusammensetzen, sollen in diesem Text nach einer in der Spektroskopie üblichen Sprachregelung als *mehratomig* [Englisch: *polyatomic*] bezeichnet werden.) Die beiden Atomkerne werden mit den Indizes 1 und 2 gekennzeichnet. Kern 1 hat die Masse m_1 und Kern 2 hat die Masse m_2 . Wir beschreiben den augenblicklichen Zustand des Moleküls mittels kartesischer Koordinaten in einem Koordinatensystem XYZ , das sich relativ zum Beobachter und seinem Labor nicht bewegt (ein "raumfestes" Koordinatensystem). In diesem Koordinatensystem bezeichnen wir die Koordinaten des Kerns η mit (X_η, Y_η, Z_η) , $\eta = 1, 2$.

Der Konfigurationsraum der beiden Kerne ist also durch die 6 Koordinaten $(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2)$ definiert. Es wird sich als vorteilhaft erweisen, statt dieser Koordinaten *Massenschwerpunktskoordinaten*

$$\begin{aligned} X_0 &= \frac{1}{m_1 + m_2} [m_1 X_1 + m_2 X_2] \\ Y_0 &= \frac{1}{m_1 + m_2} [m_1 Y_1 + m_2 Y_2] \\ Z_0 &= \frac{1}{m_1 + m_2} [m_1 Z_1 + m_2 Z_2] \end{aligned} \tag{3.1.1}$$

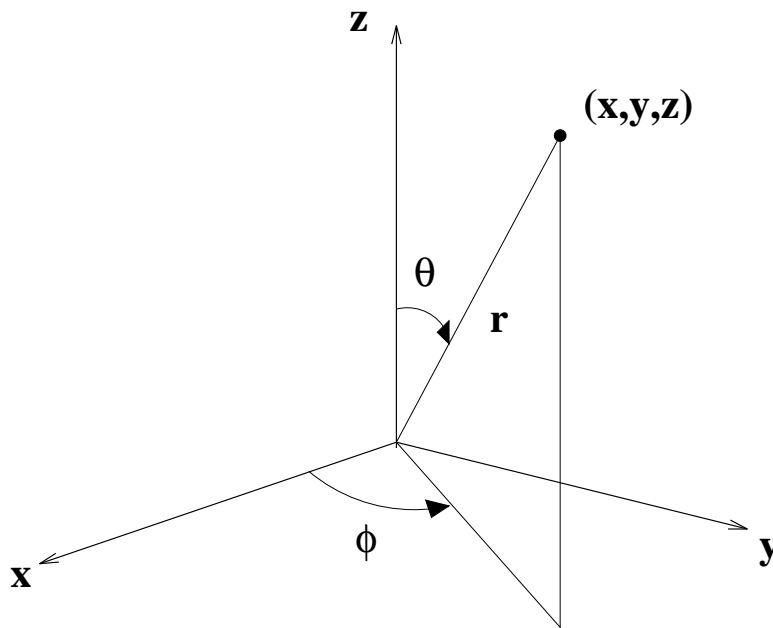


Abbildung 3.1: Der Zusammenhang zwischen (x, y, z) und (r, θ, ϕ) .

und *relative Koordinaten*

$$\begin{aligned} x &= X_2 - X_1 \\ y &= Y_2 - Y_1 \\ z &= Z_2 - Z_1 \end{aligned} \tag{3.1.2}$$

zu benutzen. Im weiteren Verlauf der Herleitung werden wir auch sphärische Koordinaten (r, θ, ϕ) benutzen (Abb. 3.1). Diese Koordinaten sind mit den relativen Koordinaten (x, y, z) wie folgt verknüpft:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta. \end{aligned} \tag{3.1.3}$$

3.2 Der Hamiltonoperator

Um den Hamiltonoperator nach der im Abschnitt 2.6 gegebenen Vorschrift herleiten zu können, müssen wir erst die klassische kinetische Energie der beiden Kerne

bestimmen. Ausgedrückt in den Koordinaten $(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2)$ erhalten wir

$$T = \frac{1}{2}m_1 (\dot{X}_1^2 + \dot{Y}_1^2 + \dot{Z}_1^2) + \frac{1}{2}m_2 (\dot{X}_2^2 + \dot{Y}_2^2 + \dot{Z}_2^2). \quad (3.2.1)$$

Durch einige Rechenschritte zeigt man, daß man in den Koordinaten (X_0, Y_0, Z_0, x, y, z) (Gln. (3.1.1) und (3.1.2)) den Ausdruck

$$T = \frac{1}{2}M (\dot{X}_0^2 + \dot{Y}_0^2 + \dot{Z}_0^2) + \frac{1}{2}\mu (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \quad (3.2.2)$$

erhält, wobei die Gesamtmasse $M = m_1 + m_2$ ist, und die *reduzierte Masse* μ ist als

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.2.3)$$

gegeben.

Die klassische kinetische Energie in Gln. (3.2.2) kann nach der Vorschrift im Abschnitt 2.6 in einen quantenmechanischen Operator umgewandelt werden:

$$\begin{aligned} \hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_0^2} \right) \\ &\quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ &= \hat{T}_0 + \hat{T}_{\text{rel}}, \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

mit

$$\hat{T}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_0^2} \right) \quad (3.2.5)$$

und

$$\hat{T}_{\text{rel}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right), \quad (3.2.6)$$

wobei \hat{T}_0 der Operator für die kinetische Energie der *Translationsbewegung* ist, und \hat{T}_{rel} der Operator für die kinetische Energie der *relativen Bewegung* ist.

Wir haben in diesem Kapitel das zweiatomige Molekül so behandelt, als würde es nur aus zwei Kernen bestehen. Wir haben uns überhaupt nicht mit den

im Molekül enthaltenen Elektronen beschäftigt. Wir können dies tun, weil wir mit der sogenannten *Born-Oppenheimer Näherung* arbeiten, die im Abschnitt 5.2 näher erläutert wird. In der Born-Oppenheimer Näherung können wir die Kräfte, die zwischen den beiden Kernen wirken, durch eine Potentialfunktion V beschreiben, die nur von den Kernkoordinaten abhängt. Die genaue Definition dieser Potentialfunktion, die auch die Effekte der Elektronen beschreibt, wird im Abschnitt 5.2 diskutiert.

Für das zweiatomige Molekül kann man einsehen, daß die Potentialfunktion nur von den relativen Koordinaten x , y und z abhängen kann. Wir betrachten ja ein isoliertes Molekül (das heißt wir können das Molekül so behandeln, als wäre es im Universum allein), und eine Änderung der Massenschwerpunktskoordinaten X_0 , Y_0 und Z_0 bewirkt nur, daß das Molekül als ganzes im Raum verschoben wird. Eine solche Bewegung bezeichnet man als *Translation*. Es ist einsichtig, daß die physikalische Situation sich durch eine Translation nicht ändert, wenn das Molekül allein im Universum ist, und folglich kann die Potentialfunktion V sich auch nicht ändern. Wir können also diese Funktion als $V(x, y, z)$ schreiben.

Der gesamte Hamiltonoperator des Moleküls kann nun als

$$\begin{aligned}\widehat{H} &= \widehat{T} + V(x, y, z) \\ &= \widehat{T}_0 + \widehat{T}_{\text{rel}} + V(x, y, z) \\ &= \widehat{H}_{\text{trans}} + \widehat{H}_{\text{rel}}\end{aligned}\tag{3.2.7}$$

geschrieben werden, wobei $\widehat{H}_{\text{trans}} = \widehat{T}_0$ und

$$\widehat{H}_{\text{rel}} = \widehat{T}_{\text{rel}} + V(x, y, z)\tag{3.2.8}$$

ist. Offensichtlich hängt $\widehat{H}_{\text{trans}}$ nur von den drei Koordinaten X_0 , Y_0 und Z_0 ab, während \widehat{H}_{rel} nur von x , y und z abhängt. Für den Gesamt-Hamiltonoperator \widehat{H} können wir nun die im Abschnitt 2.11 geschilderten Ergebnisse anwenden. \widehat{H} kann als die Summe zweier Operatoren $\widehat{H}_{\text{trans}}$ und \widehat{H}_{rel} geschrieben werden, die von völlig verschiedenen Koordinaten abhängen. Nach Abschnitt 2.11 können wir die Eigenfunktionen und Eigenwerte von \widehat{H} dadurch bestimmen, daß wir die beiden Schrödingerprobleme

$$\widehat{H}_{\text{trans}}\psi_{\text{trans}}(X_0, Y_0, Z_0) = E_{\text{trans}}\psi_{\text{trans}}(X_0, Y_0, Z_0)\tag{3.2.9}$$

und

$$\widehat{H}_{\text{rel}}\psi_{\text{rel}}(x, y, z) = E_{\text{rel}}\psi_{\text{rel}}(x, y, z)\tag{3.2.10}$$

unabhängig voneinander lösen. Die Gesamt-Schrödingergleichung

$$\widehat{H}\psi_{\text{trans-rel}}(X_0, Y_0, Z_0, x, y, z) = E_{\text{trans-rel}}\psi_{\text{trans-rel}}(X_0, Y_0, Z_0, x, y, z)\tag{3.2.11}$$

liefert dann die Eigenwerte

$$E_{\text{trans-rel}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rel}} \quad (3.2.12)$$

und die Wellenfunktionen

$$\psi_{\text{trans-rel}}(X_0, Y_0, Z_0, x, y, z) = \psi_{\text{trans}}(X_0, Y_0, Z_0) \psi_{\text{rel}}(x, y, z). \quad (3.2.13)$$

In spektroskopischen Anwendungen werden wir normalerweise die Translationsbewegung völlig ignorieren. Das heißt, wir lösen in der Praxis nur die Schrödingergleichung (3.2.10), so daß wir die Energiebeiträge E_{rel} der relativen Bewegung zusammen mit den entsprechenden Wellenfunktionen ψ_{rel} ermitteln. Die Translationsbewegung hat für uns keine Bedeutung, weil sich bei spektroskopischen Übergängen (das sind Übergänge, die durch elektromagnetische Strahlung induziert werden) der Translationszustand nicht ändern kann. Ein solcher Übergang verbindet also zwei Wellenfunktionen

$$\psi_{\text{trans}}(X_0, Y_0, Z_0) \psi''_{\text{rel}}(x, y, z) \rightarrow \psi_{\text{trans}}(X_0, Y_0, Z_0) \psi'_{\text{rel}}(x, y, z) \quad (3.2.14)$$

mit derselben Translationswellenfunktion, aber zwei verschiedenen Wellenfunktionen $\psi''_{\text{rel}}(x, y, z)$ und $\psi'_{\text{rel}}(x, y, z)$ für die relative Bewegung. Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Zuständen ist

$$\Delta E = E'_{\text{rel}} - E''_{\text{rel}}, \quad (3.2.15)$$

und dieser hängt nicht von der Translationsenergie ab. Translationsbewegung äußert sich in der Spektroskopie normalerweise nur durch *Dopplerverbreiterung*, das heißt, eine durch den Dopplereffekt hervorgerufene Verbreiterung der beobachteten Linien. Wir werden den Dopplereffekt in einem späteren Kapitel behandeln. Die Translationsbewegung kann nicht in allen Zusammenhängen ignoriert werden. Berechnen wir zum Beispiel "mikroskopische" Molekülenergien, um thermodynamische Zustandfunktionen nach den Regeln der statistischen Thermodynamik ermitteln zu können, müssen wir den Translationsbeitrag E_{trans} zur Gesamtenergie berücksichtigen.

Wir ignorieren hier die Translation und beschäftigen uns von jetzt ab nur mit der relativen Bewegung, die vom Hamiltonoperator \widehat{H}_{rel} beschrieben wird. Es ist vorteilhaft, diesen Hamiltonoperator durch die Koordinaten (r, θ, ϕ) (Gln. 3.1.3) auszudrücken. Das Ergebnis lautet

$$\widehat{H}_{\text{rel}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \widehat{\mathbf{J}}^2 + V(r), \quad (3.2.16)$$

wobei

$$\widehat{\mathbf{J}}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (3.2.17)$$

ist. Der Operator $\hat{\mathbf{J}}^2$ stellt das Betragsquadrat des *Drehimpulses* des zweiatomigen Moleküls dar. In Gln. (3.2.16) haben wir angegeben, daß die potentielle Energie V nur von der Koordinate r abhängt. Dieses Ergebnis folgt aus der Tatsache, daß der Raum, in dem das Molekül sich befindet, *isotrop* (das heißt, gleich in alle Richtungen) ist. Änderungen der Koordinaten θ und ϕ führen nur dazu, daß das Molekül sich im Raum als ganzes dreht. Da das Molekül in unserer Näherung allein im Raum ist, kann sich die physikalische Situation nicht durch solche Drehungen ändern, und folglich muß auch V unverändert bleiben.

Wie schon im vorangehenden Absatz erwähnt, ist es unmittelbar einsichtig, daß die beiden Koordinaten θ und ϕ die *Rotation* des Moleküls beschreiben. Wir bezeichnen also diese beiden Koordinaten als *Rotationskoordinaten*. Genauso logisch ist es, die Koordinate r als *Schwingungskordinate* oder *Vibrationskordinate* zu bezeichnen. Die Änderung des Abstandes zwischen den beiden Kernen, die durch r beschrieben wird, ist offensichtlich eine *Molekülschwingung*.

3.3 Die Schwingung

Wir möchten zuerst die Schwingungszustände des zweiatomigen Moleküls untersuchen. In einem reinen, "rotationslosen" Schwingungszustand muß der Drehimpuls des Moleküls gleich Null sein. Das heißt, daß wir die reinen Schwingungszustände erhalten, wenn wir in Gln. (3.2.16) $\hat{\mathbf{J}}^2 = 0$ setzen. Der Ausdruck für den Schwingungs-Hamiltonoperator lautet also

$$\hat{H}_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + V(r). \quad (3.3.1)$$

Das schwingende Molekül hat folglich die Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{\text{vib}} \psi_{\text{vib}}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r \psi_{\text{vib}}(r)] + V(r) \psi_{\text{vib}}(r) = E_{\text{vib}} \psi_{\text{vib}}(r). \quad (3.3.2)$$

Durch die Substitution

$$\phi_{\text{vib}}(r) = r \psi_{\text{vib}}(r) \quad (3.3.3)$$

können wir Gln. (3.3.2) als

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \phi_{\text{vib}}}{\partial r^2} + V(r) \phi_{\text{vib}}(r) = E_{\text{vib}} \phi_{\text{vib}}(r) \quad (3.3.4)$$

schreiben.

Um die Lösung der Gln. (3.3.4) diskutieren zu können, müssen wir offensichtlich einen Ansatz für die Potentialfunktion $V(r)$ machen. Wir wissen, daß eine physikalisch annehmbare Funktion $V(r)$ sich für große Kernabstände r einem konstanten Wert, der *Dissoziationsenergie* D_e nähern muß, und daß sie für kurze Kernabstände große positive Werte annehmen muß, um die Abstoßung der beiden Kerne bei kurzen Kernabständen korrekt zu beschreiben. Funktionen, die diese Bedingungen erfüllen, wären zum Beispiel das *Morse-Potential*

$$V(r) = D_e [1 - \exp(-a(r - r_e))]^2 \quad (3.3.5)$$

oder die *Simons-Parr-Finlan-Funktion*

$$V(r) = D_e \left[1 - \frac{r_e}{r}\right]^2. \quad (3.3.6)$$

In den Gleichungen (3.3.5) und (3.3.6) ist r_e der Gleichgewichtskernabstand, das heißt der Kernabstand, bei dem die Potentialfunktion ein Minimum annimmt, und a ist ein Molekülparameter. In diesem Kapitel werden wir nur den einfachst denkbaren Ansatz für die Funktion $V(r)$ erörtern, nämlich das *harmonische Potential*

$$V_{\text{harm}}(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2, \quad (3.3.7)$$

wobei die *Kraftkonstante*

$$k = \left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r=r_e} \quad (3.3.8)$$

ist. Wir wählen den Nullpunkt der potentiellen Energie so, daß $V(r_e) = 0$, und, da $(dV/dr)_{r=r_e} = 0$ (die Funktion hat für $r = r_e$ ein Minimum), ist die Funktion $V_{\text{harm}}(r)$ gleich der Taylorentwicklung von $V(r)$, abgebrochen nach dem Term zweiter Ordnung. Es ist klar, daß $V_{\text{harm}}(r)$ im Grunde genommen keine physikalisch annehmbare Potentialfunktion ist, weil sie für $r \rightarrow \infty$ keinen konstanten Wert anstrebt, sondern monoton wächst. Wir werden hier trotzdem $V(r)$ durch $V_{\text{harm}}(r)$ ersetzen, weil wir in dieser Näherung einfache Lösungen der Schwingungs-Schrödingergleichung (3.3.4) ermitteln können, die uns bei der Lösung der Schrödingergleichung für das wirkliche Molekül nützlich sein werden.

3.3.1 Der eindimensionale harmonische Oszillator

Nach der Substitution $V(r) \rightarrow V_{\text{harm}}(r)$ können wir Gln. (3.3.4) wie folgt schreiben:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \phi_{\text{vib}}}{\partial r^2} + \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \phi_{\text{vib}}(r) = E_{\text{vib}} \phi_{\text{vib}}(r). \quad (3.3.9)$$

Wir setzen $x = r - r_e$ und erhalten dann

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d\phi_{\text{vib}}}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \phi_{\text{vib}}(x) = E_{\text{vib}} \phi_{\text{vib}}(x) \quad (3.3.10)$$

oder

$$\frac{d^2 \phi_{\text{vib}}}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E_{\text{vib}} - \frac{1}{2} k x^2 \right] \phi_{\text{vib}}(x) = 0. \quad (3.3.11)$$

Da wir uns in diesem Abschnitt nur mit einer Koordinate x beschäftigen, haben wir die partiellen Ableitungen $\partial/\partial x$ durch d/dx ersetzt. Wir definieren jetzt die folgenden Hilfsgrößen:

$$\alpha^4 = \frac{\hbar^2}{k\mu} \quad (3.3.12)$$

und

$$\epsilon = \frac{2\alpha^2 \mu E_{\text{vib}}}{\hbar^2}. \quad (3.3.13)$$

Wir führen jetzt eine neue Variable, $y = x/\alpha$, ein und erhalten

$$\frac{d\phi_{\text{vib}}}{dx} = \frac{dy}{dx} \frac{d\phi_{\text{vib}}}{dy} = \frac{1}{\alpha} \frac{d\phi_{\text{vib}}}{dy}, \quad (3.3.14)$$

so daß

$$\frac{d^2 \phi_{\text{vib}}}{dx^2} = \frac{1}{\alpha^2} \frac{d^2 \phi_{\text{vib}}}{dy^2}. \quad (3.3.15)$$

Mit der Gln. (3.3.15) (und mit etwas algebraischer Manipulation) können wir die Gleichung (3.3.11) als

$$\frac{d^2 \phi_{\text{vib}}}{dy^2} + [\epsilon - y^2] \phi_{\text{vib}}(y) = 0 \quad (3.3.16)$$

schreiben.

Wir können unmittelbar zeigen: für die Funktion

$$\phi_0(y) = \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \quad (3.3.17)$$

ist

$$\frac{d^2\phi_0}{dy^2} + [1 - y^2] \phi_0(y) = 0. \quad (3.3.18)$$

Diese Funktion ist also eine Lösung der Gln. (3.3.16), für die $\epsilon = 1$. Setzen wir $\epsilon = 1$ in Gln. (3.3.13), so erhalten wir

$$E_{\text{vib}} = \frac{\hbar^2}{2\alpha^2\mu} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \sqrt{\frac{k\mu}{\hbar^2}} = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2} \hbar \omega, \quad (3.3.19)$$

wobei $\omega = \sqrt{k/\mu}$ die *Winkelfrequenz* eines klassischen harmonischen Oszillators mit Masse μ und Kraftkonstante k ist. Das heißt, braucht der klassische harmonische Oszillator die Zeit T um eine volle Schwingung durchzuführen, dann ist $\omega = 2\pi/T$.

Wir kennen also jetzt eine Lösung der Gleichung (3.3.16), nämlich die Funktion $\phi_0(y)$ gegeben in Gln. (3.3.17). Der zugehörige Eigenwert findet sich in Gln. (3.3.19). Wir werden jetzt versuchen, ausgehend von dieser Lösung weitere Lösungen zu ermitteln.

Gleichung (3.3.16) läßt sich auch in der Form einer Schrödingergleichung schreiben:

$$-\frac{d^2\phi_{\text{vib}}}{dy^2} + y^2\phi_{\text{vib}}(y) = \epsilon\phi_{\text{vib}}(y). \quad (3.3.20)$$

Das heißt, der Hamiltonoperator

$$\widehat{H}_y = -\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \quad (3.3.21)$$

hat die Eigenfunktion $\phi_{\text{vib}}(y)$ mit dem Eigenwert ϵ . Wie oben erwähnt wissen wir, daß

$$\widehat{H}_y\phi_0(y) = \epsilon\phi_0(y). \quad (3.3.22)$$

Wir betrachten jetzt zwei Operatoren

$$\widehat{r}_{\pm} = -\frac{d}{dy} \pm y. \quad (3.3.23)$$

Wir können die Überlegungen im Abschnitt 2.5 benutzen, um die beiden Kommutatoren $[\widehat{H}_y, \widehat{r}_{\pm}]$ zu berechnen. Das Ergebnis ist

$$[\widehat{H}_y, \widehat{r}_{\pm}] = \pm 2\widehat{r}_{\pm} \quad (3.3.24)$$

oder, gemäß der Definition des Kommutators,

$$\widehat{H}_y\widehat{r}_{\pm} = \widehat{r}_{\pm}\widehat{H}_y \pm 2\widehat{r}_{\pm}. \quad (3.3.25)$$

Tabelle 3.1: Hermitepolynome

| v | $\mathcal{H}_v(y)$ |
|-----|---|
| 0 | 1 |
| 1 | $2y$ |
| 2 | $4y^2 - 2$ |
| 3 | $8y^3 - 12y$ |
| 4 | $16y^4 - 48y^2 + 12$ |
| 5 | $32y^5 - 160y^3 + 120y$ |
| 6 | $64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$ |
| 7 | $128y^7 - 1344y^5 + 3360y^3 - 1680y$ |
| 8 | $256y^8 - 3584y^6 + 13440y^4 - 13440y^2 + 1680$ |

Stellen wir uns vor, daß wir eine Wellenfunktion $\phi_{\text{vib}}(y)$ kennen, die die Schrödingergleichung (3.3.20) erfüllt. Wir können dann die beiden neuen Funktionen $\hat{r}_{\pm}\phi_{\text{vib}}(y)$ bilden. Lassen wir den Hamiltonoperator \widehat{H}_y auf die beiden Funktionen wirken, erhalten wir nach Gln. (3.3.25) und (3.3.20):

$$\begin{aligned} \widehat{H}_y \hat{r}_{\pm} \phi_{\text{vib}}(y) &= \left\{ \hat{r}_{\pm} \widehat{H}_y \pm 2\hat{r}_{\pm} \right\} \phi_{\text{vib}}(y) = \hat{r}_{\pm} \widehat{H}_y \phi_{\text{vib}}(y) \pm 2\hat{r}_{\pm} \phi_{\text{vib}}(y) \\ &= \hat{r}_{\pm} \epsilon \phi_{\text{vib}}(y) \pm 2\hat{r}_{\pm} \phi_{\text{vib}}(y) = \{\epsilon \pm 2\} \hat{r}_{\pm} \phi_{\text{vib}}(y). \end{aligned} \quad (3.3.26)$$

Die Gleichung (3.3.26) besagt: wenn $\phi_{\text{vib}}(y)$ eine Eigenfunktion von \widehat{H}_y mit dem Eigenwert ϵ ist, dann ist die Funktion $\hat{r}_{+}\phi_{\text{vib}}(y)$ entweder die Nullfunktion (eine Funktion, die für alle y -Werte den Wert Null annimmt) oder diese Funktion ist auch eine Eigenfunktion von \widehat{H}_y mit dem Eigenwert $\epsilon + 2$. Analogerweise ist $\hat{r}_{-}\phi_{\text{vib}}(y)$ entweder die Nullfunktion oder sie ist eine Eigenfunktion von \widehat{H}_y mit dem Eigenwert $\epsilon - 2$.

Wir kennen die Eigenfunktion $\phi_0(y)$ mit dem Eigenwert $\epsilon = 1$. Man kann einfach nachprüfen, daß $\hat{r}_{-}\phi_0(y)$ die Nullfunktion ist. Die Funktion $\phi_1(y) = \hat{r}_{+}\phi_0(y)$ ist nicht die Nullfunktion und ist folglich eine Eigenfunktion von \widehat{H}_y mit Eigenwert

$\epsilon = 3$. Die Funktion $\phi_2(y) = \hat{r}_+\phi_1(y)$ ist nicht die Nullfunktion und ist folglich eine Eigenfunktion von \hat{H}_y mit Eigenwert $\epsilon = 5$. Die Funktion $\phi_3(y) = \hat{r}_+\phi_2(y)$ ist nicht die Nullfunktion und ist folglich eine Eigenfunktion von \hat{H}_y mit Eigenwert $\epsilon = 7$. Und so weiter. Ausgehend von der Funktion $\phi_0(y)$ haben wir eine unendliche Folge von Funktionen $\phi_v(y)$, $v = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, mit Eigenwerten

$$\epsilon = 2v + 1 \quad (3.3.27)$$

gefunden. Die Gleichungen (3.3.12), (3.3.13) und (3.3.27) ergeben

$$E_{\text{vib}} = E_v = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}}\left(v + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right). \quad (3.3.28)$$

Zu jedem Eigenwert gehört eine Eigenfunktion $\phi_v(y) = (\hat{r}_+)^v \phi_0(y)$, wobei der Operator $(\hat{r}_+)^v$ so zu verstehen ist, daß wir den Operator \hat{r}_+ v mal auf die Eingabefunktion wirken lassen. Der Funktion $(\hat{r}_+)^v \phi_0(y)$ ist nicht normiert. Man kann zeigen, daß eine normierte Ausgabe von dieser Funktion, ausgedrückt in Abhängigkeit von $x = r - r_e$, wie folgt gegeben ist:

$$\phi_v(x) = N_v \mathcal{H}_v\left(\frac{x}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{2\alpha^2}\right). \quad (3.3.29)$$

Der Normierungsfaktor N_v in Gln. (3.3.29) ist gegeben als

$$N_v = \frac{\alpha}{\sqrt{2^v v!} \sqrt{\pi}}, \quad (3.3.30)$$

und die Funktion $\mathcal{H}_v\left(\frac{x}{\alpha}\right)$ ist ein *Hermitepolynom*. Die ersten Hermitepolynome sind in der Tabelle 3.1 gegeben, und die Polynome für höhere v -Werte können aus der Rekursionsformel

$$\mathcal{H}_{v+1}(y) = 2y\mathcal{H}_v(y) - 2v\mathcal{H}_{v-1}(y) \quad (3.3.31)$$

gewonnen werden. Die Funktionen $\phi_v(x)$ in Gln. (3.3.29) sind normiert, und außerdem sind Funktionen mit unterschiedlichen v -Werten orthogonal, so daß gilt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_v(x)^* \phi_{v'}(x) dx = \delta_{vv'}. \quad (3.3.32)$$

Jetzt müssten wir eigentlich untersuchen, ob die gefundenen Eigenfunktionen und Eigenwerte auch sämtliche Lösungen des Eigenwertproblems Gln. (3.3.10) sind. Man kann beweisen, daß die Funktionen $\phi_v(x)$, $v = 0, 1, 2, 3, \dots$, ein vollständiges Funktionensystem (Abschnitt 2.8) bilden. Es folgt daraus, daß wir keine weiteren

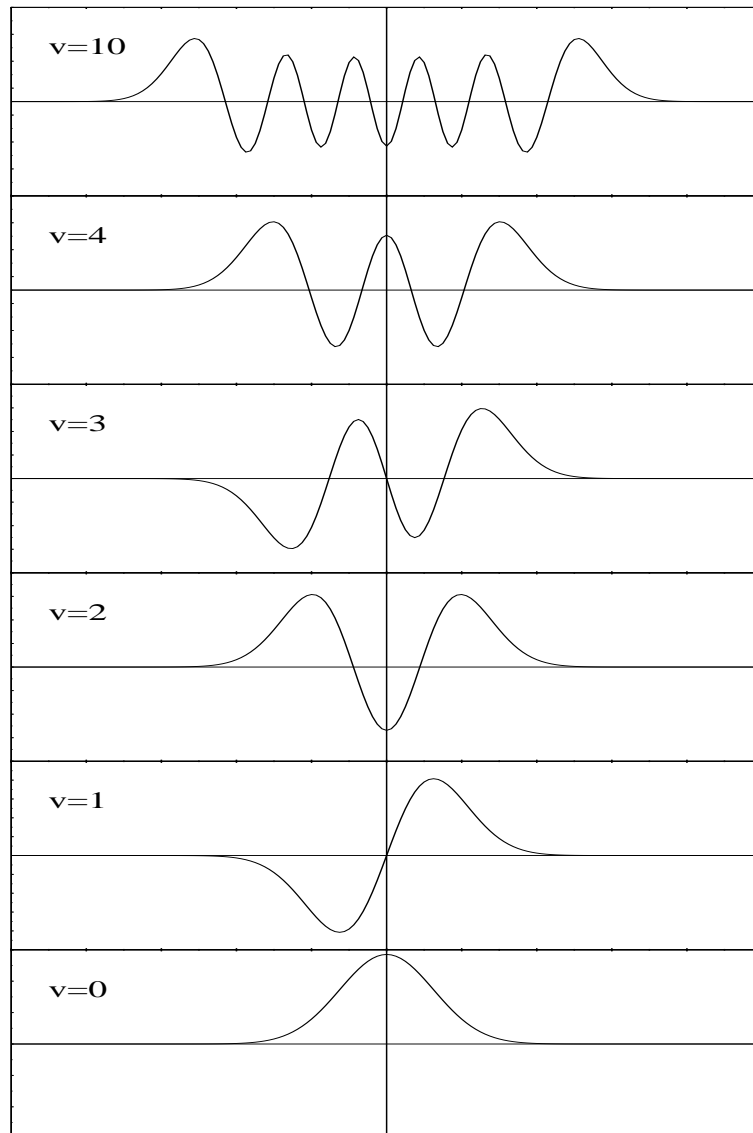


Abbildung 3.2: Die niedrigsten Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators für $v = 0, 1, 2, 3, 4, 10$ in willkürlichen Einheiten.

Lösungen der Schrödingergleichung suchen müssen, da jede solche Lösungsfunktion als Linearkombination der Funktionen $\phi_v(x)$ geschrieben werden kann. Wir haben also alle relevanten Lösungen gefunden.

Abbildung 3.2 zeigt die energetisch niedrigsten Eigenfunktionen $\phi_v(x)$ des eindimensionalen harmonischen Oszillators. Die Eigenfunktionen mit geradem v sind gerade Funktionen, die mit ungeradem v sind ungerade Funktionen. Das heißt:

$$\phi_v(-x) = \begin{cases} \phi_v(x) & \text{für } v \text{ gerade} \\ -\phi_v(x) & \text{für } v \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (3.3.33)$$

Ferner sieht man, daß die Funktion $\phi_0(x)$ keine Nullstellen (Knoten) hat, während $\phi_1(x)$ eine Nullstelle aufweist, $\phi_2(x)$ zwei Nullstellen hat, usw. . Es gilt, daß $\phi_v(x)$ im Intervall $-\infty < x < \infty$ v Nullstellen aufweist.

3.3.2 Der zweidimensionale harmonische Oszillator

Hier folgt - zugegebenerweise etwas unmotiviert - ein Abschnitt über den zweidimensionalen harmonischen Oszillator, den wir bei der Behandlung der Schwingungsspektren von linearen Molekülen mit mehr als zwei Atomen und von symmetrischen Kreiselmolekülen (siehe Kapitel 4) benötigen. Der Hamiltonoperator eines zweidimensionalen, harmonischen Oszillators lautet:

$$\widehat{H}_{2D} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial q_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_b^2} \right] + \frac{1}{2}k [q_a^2 + q_b^2]. \quad (3.3.34)$$

Dieser Hamiltonoperator beschreibt ein Teilchen mit Masse μ , das sich in zwei Dimensionen (das heißt: in einer Ebene) bewegt, beeinflusst von der potentiellen Energie $V(q_a, q_b) = \frac{1}{2}k [q_a^2 + q_b^2]$. Die kartesischen Koordinaten des Teilchens sind (q_a, q_b) . Wir können den Hamiltonoperator als die Summe zweier unabhängiger Beiträge schreiben:

$$\widehat{H}_{2D} = \widehat{H}_a + \widehat{H}_b, \quad (3.3.35)$$

mit

$$\widehat{H}_\sigma = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q_\sigma^2} + \frac{1}{2}kq_\sigma^2, \quad (3.3.36)$$

$\sigma = a$ oder b . Um die Schrödingergleichung

$$\widehat{H}_{2D}\phi_{2D}(q_a, q_b) = E\phi_{2D}(q_a, q_b) \quad (3.3.37)$$

zu lösen, können wir die Ergebnisse des Abschnitts 2.11 benutzen. Da der Operatoren \widehat{H}_a nur von q_a abhängt, und \widehat{H}_b nur von q_b abhängt, können wir die beiden Schrödingergleichungen

$$\widehat{H}_\sigma \phi_\sigma(q_\sigma) = E_\sigma \phi_\sigma(q_\sigma), \quad (3.3.38)$$

$\sigma = a$ oder b , unabhängig lösen und dann die Gesamtenergie als

$$E_{2D} = E_a + E_b \quad (3.3.39)$$

berechnen. Die Gesamtwellenfunktion kann als

$$\phi_{2D}(q_a, q_b) = \phi_a(q_a) \phi_b(q_b) \quad (3.3.40)$$

erhalten werden. Die beiden, in der Gln. (3.3.36) definierten Operatoren ergeben Schrödingergleichungen eines eindimensionalen, harmonischen Oszillators. Im Abschnitt 3.3.1 haben wir die Lösungen bereits beschrieben. Wir wissen, daß

$$E_a = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v_a + \frac{1}{2} \right) \quad \text{und} \quad E_b = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v_b + \frac{1}{2} \right), \quad (3.3.41)$$

wobei die beiden Quantenzahlen v_a und v_b die Werte 0, 1, 2, 3, 4, ... annehmen. Die beiden Wellenfunktionen sind:

$$\phi_a(q_a) = \phi_{v_a}(q_a) = N_{v_a} \mathcal{H}_{v_a} \left(\frac{q_a}{\alpha} \right) \exp \left(-\frac{q_a^2}{2\alpha^2} \right) \quad (3.3.42)$$

und

$$\phi_b(q_b) = \phi_{v_b}(q_b) = N_{v_b} \mathcal{H}_{v_b} \left(\frac{q_b}{\alpha} \right) \exp \left(-\frac{q_b^2}{2\alpha^2} \right), \quad (3.3.43)$$

wobei die Größen α und N_v in den Gleichungen (3.3.12) und (3.3.29) gegeben sind.

Nach den Gleichungen (3.3.39) und (3.3.41) ist die Gesamtenergie

$$E_{2D} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v_a + v_b + 1) = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v + 1). \quad (3.3.44)$$

Die Quantenzahl $v = v_a + v_b$ nimmt die Werte 0, 1, 2, 3, 4, ... an. Die Gesamtwellenfunktion ist

$$\phi_{2D}(q_a, q_b) = \phi_{v_a, v_b}(q_a, q_b) = \phi_{v_a}(q_a) \phi_{v_b}(q_b). \quad (3.3.45)$$

Man erkennt unschwer, daß die $v + 1$ Wellenfunktionen $\phi_{v_a, v_b}(q_a, q_b) = \phi_{0, v}(q_a, q_b)$, $\phi_{1, v-1}(q_a, q_b)$, $\phi_{2, v-2}(q_a, q_b)$, ..., $\phi_{v-1, 1}(q_a, q_b)$, $\phi_{v, 0}(q_a, q_b)$ alle zum selben Eigenwert $\hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v + 1)$ gehören. Man sagt, daß dieser Eigenwert $(v + 1)$ -fach entartet ist, oder daß sein Entartungsgrad $v + 1$ ist.

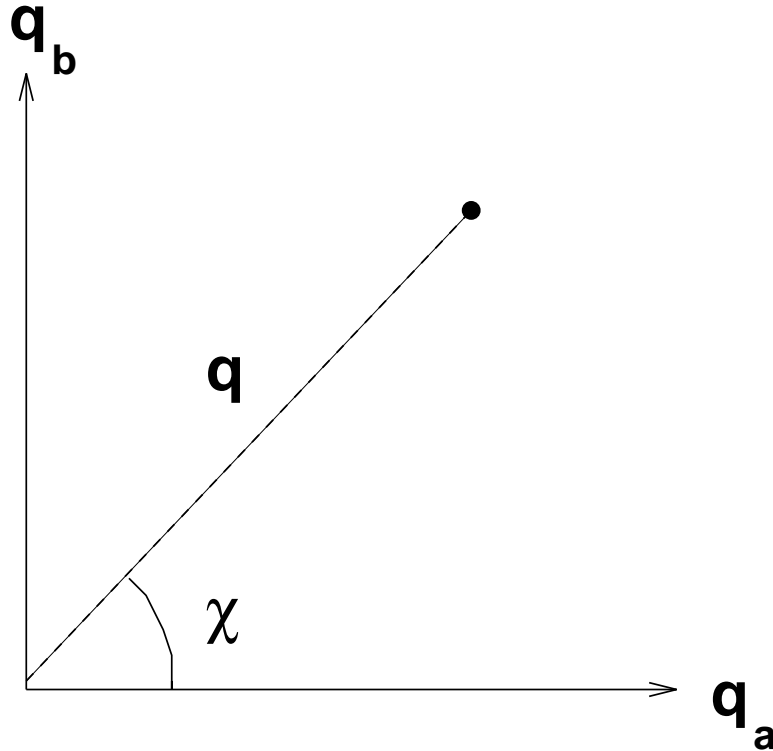


Abbildung 3.3: Der Zusammenhang zwischen (q_a, q_b) und (q, χ) .

Wir kennen jetzt die Eigenwerte E_{2D} und ein vollständiges Funktionensystem $\phi_{v_a, v_b}(q_a, q_b)$ von Eigenfunktionen des Hamiltonoperators \widehat{H}_{2D} . Man kann leicht einsehen, daß jede Linearkombination

$$\phi_v(q_a, q_b) = \sum_{v_a=0}^v c_{v_a}^{(v)} \phi_{v_a, v-v_a}(q_a, q_b) \quad (3.3.46)$$

der Funktionen $\phi_{v_a, v_b}(q_a, q_b) = \phi_{0,v}(q_a, q_b), \phi_{1,v-1}(q_a, q_b), \phi_{2,v-2}(q_a, q_b), \dots, \phi_{v-1,1}(q_a, q_b), \phi_{v,0}(q_a, q_b)$ wieder eine Eigenfunktion von \widehat{H}_{2D} mit dem Eigenwert $\hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v+1)$ ist, wobei die Entwicklungskoeffizienten $c_{v_a}^{(v)}$ willkürlich sind. In der Spektroskopie wählt man ganz bestimmte Linearkombinationen der Funktionen $\phi_{v_a, v-v_a}(q_a, q_b)$, um den zweidimensionalen harmonischen Oszillator zu beschreiben. Wir werden hier diese Linearkombinationen kurz beschreiben.

Wir führen zwei neue Koordinaten q und χ ein. Diese beiden Koordinaten sind wie folgt definiert:

$$q_a = q \cos \chi \quad \text{und} \quad q_b = q \sin \chi. \quad (3.3.47)$$

Abbildung 3.3 zeigt den Zusammenhang zwischen (q_a, q_b) und (q, χ) . Die Bewegung des Teilchens in der (q_a, q_b) -Ebene erzeugt einen Drehimpuls senkrecht zur Ebene; diesem Drehimpuls wird der folgende Operator zugeordnet:

$$\widehat{M} = -i\hbar \left[q_a \frac{\partial}{\partial q_b} - q_b \frac{\partial}{\partial q_a} \right]. \quad (3.3.48)$$

Die sogenannte *Kettenregel* der Differentialrechnung besagt, daß wir eine willkürliche Funktion ψ wie folgt nach χ ableiten können:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \chi} = \frac{\partial q_a}{\partial \chi} \frac{\partial \psi}{\partial q_a} + \frac{\partial q_b}{\partial \chi} \frac{\partial \psi}{\partial q_b}. \quad (3.3.49)$$

Die Gleichungen (3.3.47) und (3.3.49) ergeben

$$\frac{\partial \psi}{\partial \chi} = -q \sin \chi \frac{\partial \psi}{\partial q_a} + q \cos \chi \frac{\partial \psi}{\partial q_b} = q_a \frac{\partial \psi}{\partial q_b} - q_b \frac{\partial \psi}{\partial q_a}. \quad (3.3.50)$$

Vergleichen wir die beiden Gleichungen (3.3.48) und (3.3.50), sehen wir:

$$\widehat{M} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi}. \quad (3.3.51)$$

Der Hamiltonoperator \widehat{H}_{2D} (Gln. (3.3.34)) kann in den Koordinaten (q, χ) ausgedrückt werden. Das Ergebnis ist

$$\widehat{H}_{2D} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{q} \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{q^2} \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} \right] + \frac{1}{2} k q^2. \quad (3.3.52)$$

Die Gleichungen (3.3.51) und (3.3.52) zeigen, daß \widehat{H}_{2D} und \widehat{M} kommutieren: $[\widehat{H}_{2D}, \widehat{M}] = 0$. Nach Abschnitt 2.11 existiert folglich ein vollständiges Funktionensystem gemeinsamer Eigenfunktionen $\phi_{v,\ell}(q, \chi)$ dieser Operatoren:

$$\widehat{H}_{2D} \phi_{v,\ell}(q, \chi) = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v+1) \phi_{v,\ell}(q, \chi) \quad (3.3.53)$$

und

$$\widehat{M} \phi_{v,\ell}(q, \chi) = -i\hbar \frac{\partial \phi_{v,\ell}}{\partial \chi} = \hbar \ell \phi_{v,\ell}(q, \chi). \quad (3.3.54)$$

In Gln. (3.3.53) haben wir die schon bekannten Eigenwerte von \widehat{H}_{2D} angeführt und in Gln. (3.3.54) haben wir Gln. (3.3.51) benutzt. Damit die Gleichung (3.3.54) erfüllt werden kann, muß die Funktion $\phi_{v,\ell}(q, \chi)$ als

$$\phi_{v,\ell}(q, \chi) = F(q) \exp(i\ell\chi) \quad (3.3.55)$$

gegeben sein, wobei $F(q)$ eine zunächst willkürliche Funktion von q ist. Ferner muß gelten, daß

$$\phi_{v,\ell}(q, \chi + 2\pi) = \phi_{v,\ell}(q, \chi), \quad (3.3.56)$$

weil χ und $\chi + 2\pi$ dieselbe Position des Teilchens beschreiben. Gleichung (3.3.56) kann nur für die Funktion der Gln. (3.3.55) erfüllt sein, wenn ℓ eine ganze Zahl ist, das heißt $\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$

Wir können nun die Gleichungen (3.3.52) und (3.3.55) in die Schrödingergleichung (3.3.37) einsetzen und erhalten die folgende Gleichung für die Funktion $F(q)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2 F}{\partial q^2} + \frac{1}{q} \frac{\partial F}{\partial q} + \frac{\ell^2}{q^2} F \right] + \frac{1}{2} k q^2 F = E_{2D} F. \quad (3.3.57)$$

Wie erwartet, hat diese Schrödingergleichung Lösungen für $E_{2D} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v + 1)$; die zugehörige Funktion $F(q)$ ist

$$F(q) = \left(\frac{q}{\alpha} \right)^{|\ell|} L_{(v+|\ell|)/2}^{|\ell|} \left(\frac{q}{\alpha} \right) \exp \left(-\frac{q^2}{2\alpha^2} \right). \quad (3.3.58)$$

Die Funktion $L_{(v+|\ell|)/2}^{|\ell|} \left(\frac{q}{\alpha} \right)$ ist ein *assoziertes Laguerre-Polynom*. Dieses Polynom (und damit die Lösung der Schrödingergleichung) existiert nur, wenn $v \geq \ell$ und wenn v und ℓ entweder beide gerade oder beide ungerade sind. Nach den Gleichungen (3.3.55) und (3.3.58) können wir die Eigenfunktionen von \widehat{H}_{2D} , die gleichzeitig Eigenfunktionen von \widehat{M} sind, wie folgt schreiben:

$$\phi_{v,\ell}(q, \chi) = N_{v,\ell} \left(\frac{q}{\alpha} \right)^{|\ell|} L_{(v+|\ell|)/2}^{|\ell|} \left(\frac{q}{\alpha} \right) \exp \left(-\frac{q^2}{2\alpha^2} \right) \exp(i\ell\chi), \quad (3.3.59)$$

wobei $v = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ und $\ell = -v, -v + 2, -v + 4, \dots, v - 2, v$. Die Normierungskonstante $N_{v,\ell}$ in Gln. (3.3.59) ist

$$N_{v,\ell} = \sqrt{\frac{(v - |\ell|)!}{\{[(v + |\ell|)/2]!\}^3}}. \quad (3.3.60)$$

In der Spektroskopie benutzen wir die in Gln. (3.3.59) gegebenen Funktionen, um den zweidimensionalen harmonischen Oszillator zu beschreiben. Die zugehörige Eigenenergie der in Gln. (3.3.59) gegebenen Eigenfunktion ist

$$E_{2D} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v + 1). \quad (3.3.61)$$

Die Energie hängt nicht von ℓ ab, so daß die oben erwähnte $(v+1)$ -fache Entartung jedes Energieniveaus durch die $v+1$ erlaubten ℓ -Werte $-v, -v+2, -v+4, \dots, v-2, v$ realisiert wird. Die Funktionen $\phi_{v,\ell}(q, \chi)$ der Gleichung (3.3.59) können, wie es in Gln. (3.3.46) ausgedrückt ist, als Linearkombinationen der Funktionen $\phi_{v_a, v-v_a}(q_a, q_b) = \phi_{v_a, v-v_a}(q \cos \chi, q \sin \chi)$ geschrieben werden. Wir werden aber hier nicht näher auf diesen Zusammenhang eingehen.

3.4 Die Rotation

Nach dem kleinen Intermezzo mit dem zweidimensionalen, harmonischen Oszillator kehren wir zum zweiatomigen Molekül zurück. Wir werden jetzt die Rotation des Moleküls behandeln. Im Abschnitt 3.2 haben wir bereits erwähnt, daß die Rotation durch die Koordinaten θ und ϕ beschrieben wird. Folglich wird die Energie der Rotation vom Term

$$\widehat{H}_{\text{rot(vib)}} = \frac{1}{2\mu r^2} \widehat{\mathbf{J}}^2 \quad (3.4.1)$$

im Gesamthamiltonoperator (Gln. (3.2.16)) beschrieben, da nur der Operator $\widehat{\mathbf{J}}^2$ in Gln. (3.2.16) von θ und ϕ abhängt (siehe Gln. (3.2.17)). Der Operator $\widehat{H}_{\text{rot(vib)}}$ ist allerdings nicht ein reiner Rotationsoperator, er hängt auch von der Schwingungskordinate r ab. Im allgemeinen können wir nicht die Rotation von der Schwingung trennen. Die Rotationsenergie eines Moleküls wird immer von seinen linearen Ausmaßen, und damit von den Schwingungskordinaten, abhängen. Im Operator $\widehat{H}_{\text{rot(vib)}}$ wird dieses durch den Faktor r^{-2} ausgedrückt. In einer ersten, groben Näherung werden wir annehmen, daß das Molekül bei der Rotation starr ist. Diese Näherung ist vernünftig, wenn die Schwingungsauslenkungen aus dem Gleichgewicht, $\Delta r = r - r_e$, klein gegenüber dem Gleichgewichtskernabstand r_e sind, das heißt $|\Delta r| \ll r_e$. In diesem Falle können wir im Operator $\widehat{H}_{\text{rot(vib)}}$ den Kernabstand r durch r_e ersetzen. Wir erhalten dadurch einen angenäherten Rotationsoperator

$$\widehat{H}_{\text{rot}}^{(0)} = \frac{1}{2\mu r_e^2} \widehat{\mathbf{J}}^2, \quad (3.4.2)$$

und möchten das Eigenwertproblem

$$\widehat{H}_{\text{rot}}^{(0)} \psi_{\text{rot}}^{(0)}(\theta, \phi) = \frac{1}{2\mu r_e^2} \widehat{\mathbf{J}}^2 \psi_{\text{rot}}^{(0)}(\theta, \phi) = E_{\text{rot}}^{(0)} \psi_{\text{rot}}^{(0)}(\theta, \phi) \quad (3.4.3)$$

lösen. Da die beiden Operatoren $\widehat{H}_{\text{rot}}^{(0)}$ und $\widehat{\mathbf{J}}^2$ proportional sind, können wir dieses Schrödingerproblem dadurch lösen, daß wir die Eigenfunktionen von $\widehat{\mathbf{J}}^2$ ermitteln.

Diese Eigenfunktionen sind aber hinlänglich bekannt. Es existiert ein vollständiges Funktionensystem von *Kugelfunktionen* $Y_{Jm}(\theta, \phi)$, wobei die Quantenzahl J die Werte $0, 1, 2, 3, 4, \dots$ annimmt und die Quantenzahl m für einen gegebenen J -Wert die Werte $-J, -J+1, \dots, J-1, J$ annimmt. Das heißt, für einen gegebenen J -Wert gibt es $2J+1$ erlaubte Werte für m . Wenn die drei Operatoren \hat{J}_X , \hat{J}_Y und \hat{J}_Z die Projektionen des molekularen Drehimpulses auf die kartesischen Koordinatenachsen X, Y und Z (Abschnitt 3.1) repräsentieren, dann erfüllen die Kugelfunktionen die folgenden Gleichungen

$$\hat{\mathbf{J}}^2 Y_{Jm} = [\hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 + \hat{J}_Z^2] Y_{Jm} = J(J+1)\hbar^2 Y_{Jm} \quad (3.4.4)$$

und

$$\hat{J}_Z Y_{Jm} = m\hbar Y_{Jm}. \quad (3.4.5)$$

Die Kugelfunktionen $Y_{Jm}(\theta, \phi)$ sind also gleichzeitig Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{\mathbf{J}}^2$ (mit Eigenwert $J(J+1)\hbar^2$) und \hat{J}_Z (mit Eigenwert $m\hbar$). Offensichtlich ist

$$\widehat{H}_{\text{rot}}^{(0)} Y_{Jm}(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} J(J+1) Y_{Jm}(\theta, \phi), \quad (3.4.6)$$

so daß die Kugelfunktionen auch Eigenfunktionen von $\widehat{H}_{\text{rot}}^{(0)}$ sind mit den Eigenwerten

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} J(J+1), \quad (3.4.7)$$

wobei $J = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Die Energie E_J hängt nicht von m ab. Alle $2J+1$ Kugelfunktionen $Y_{Jm}(\theta, \phi)$ mit einem gegebenen J -Wert und $m = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ gehören also zum selben Eigenwert E_J . Jedes Energieniveau ist folglich $2J+1$ -fach entartet.

In der groben Näherung, in der das Molekül bei der Rotation als starr angesehen wird, haben wir die Rotationsenergien des zweiatomigen Moleküls ermittelt. Sie sind in der Gleichung (3.4.7) gegeben. Die zugehörigen Eigenfunktionen sind die Kugelfunktionen $Y_{Jm}(\theta, \phi)$. Man kann zeigen, daß diese Funktionen als

$$Y_{Jm}(\theta, \phi) = P_J^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\phi) \quad (3.4.8)$$

gegeben sind, wobei die Funktion $P_J^{|m|}(x)$ ein *assoziiertes Legendre-Polynom* ist. Die Tabelle 3.2 gibt die Ausdrücke für einige Kugelfunktionen.

Tabelle 3.2: Kugelfunktionen

| J | m | $Y_{Jm}(\theta, \phi)$ |
|-----|---------|---|
| 0 | 0 | $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ |
| 1 | 0 | $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$ |
| 1 | ± 1 | $\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta\exp(\pm i\phi)$ |
| 2 | 0 | $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$ |
| 2 | ± 1 | $\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\cos\theta\sin\theta\exp(\pm i\phi)$ |
| 2 | ± 2 | $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta\exp(\pm 2i\phi)$ |
| 3 | 0 | $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}(2 - 5\sin^2\theta)\cos\theta$ |
| 3 | ± 1 | $\mp\frac{1}{8}\sqrt{\frac{21}{\pi}}(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta\exp(\pm i\phi)$ |
| 3 | ± 2 | $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\cos\theta\sin^2\theta\exp(\pm 2i\phi)$ |
| 3 | ± 3 | $\mp\frac{1}{3}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\sin^3\theta\exp(\pm 3i\phi)$ |

3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel haben wir die Schwingung und Rotation des zweiatomigen Moleküls in einer ersten, groben Näherung behandelt. Dabei haben wir zwei hauptsächliche Näherungen benutzt:

- Bei der Behandlung der Schwingung haben wir die Potentialfunktion des Moleküls durch eine harmonische Potentialfunktion ersetzt. Das heißt, wir haben den wirklichen Schwingungs-Hamiltonoperator des Moleküls (Gln. (3.3.1)) durch den folgenden, angenäherten Hamiltonoperator ersetzt:

$$\widehat{H}_{\text{vib}}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2}k(r - r_e)^2. \quad (3.5.1)$$

- Bei der Behandlung der Rotation haben wir das Molekül als starr betrachtet.

Das heißt, wir haben den Operator $\widehat{H}_{\text{rot(vib)}}^{(0)}$ (Gln. (3.4.1)) durch den angenäher-
ten Operator $\widehat{H}_{\text{rot}}^{(0)}$ (Gln. (3.4.2)) ersetzt.

Wir können jetzt diese beiden Näherungen zusammenführen, indem wir den gesam-
ten Rotations-Schwingungshamiltonoperator $\widehat{H}_{\text{rel}}^{(0)}$ (Gln. (3.2.16)) wie folgt annähern:

$$\widehat{H}_{\text{rel}}^{(0)} = \widehat{H}_{\text{vib}}^{(0)} + \widehat{H}_{\text{rot}}^{(0)}. \quad (3.5.2)$$

Da der Operator $\widehat{H}_{\text{rel}}^{(0)}$ sich aus zwei unabhängigen Teilen $\widehat{H}_{\text{vib}}^{(0)}$ (der nur von der Ko-
ordinate r abhängt) und $\widehat{H}_{\text{rot}}^{(0)}$ (der nur von den Koordinaten θ und ϕ abhängt) zu-
sammensetzt, können wir nach Abschnitt 2.11 die Eigenwerte und Eigenfunktionen
von $\widehat{H}_{\text{rel}}^{(0)}$ durch die Eigenwerte und Eigenfunktionen von $\widehat{H}_{\text{vib}}^{(0)}$ und $\widehat{H}_{\text{rot}}^{(0)}$ ausdrücken.
Das heißt, die Lösungen der Schrödingergleichung

$$\widehat{H}_{\text{rel}}^{(0)} \psi_{\text{rel}}^{(0)}(r, \theta, \phi) = E_{\text{rel}}^{(0)} \psi_{\text{rel}}^{(0)}(r, \theta, \phi) \quad (3.5.3)$$

sind wie folgt gegeben:

$$\psi_{\text{rel}}^{(0)}(r, \theta, \phi) \equiv \psi_{vJm}^{(0)}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} \phi_v(r - r_e) Y_{Jm}(\theta, \phi), \quad (3.5.4)$$

wobei wir Gln. (3.3.3) benutzt haben. Die Funktion $\phi_v(r - r_e)$ der Gln. (3.5.4) ist
in Gln. (3.3.29) gegeben. Die Eigenenergien sind (Gln. (3.3.28) und (3.4.7)):

$$E_{\text{rel}}^{(0)} \equiv E_{vJ}^{(0)} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} J(J+1). \quad (3.5.5)$$

Spektroskopiker möchten normalerweise nicht direkt die Energie $E_{vJ}^{(0)}$ (in J, erg,
usw.) berechnen, sondern den *Termwert*

$$T_{vJ}^{(0)} = \frac{1}{hc} E_{vJ}^{(0)} \quad (3.5.6)$$

in Wellenzahleinheiten (das heißt reziproke Länge, typisch cm^{-1}). Zu diesem Zweck
definieren sie die *harmonische Schwingungswellenzahl*

$$\omega_e = \frac{1}{hc} \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.5.7)$$

und die *Rotationskonstante*

$$B_e = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}. \quad (3.5.8)$$

In der Mikrowellenspektroskopie (MW-Spektroskopie) wird B_e auch manchmal in Frequenzeinheiten (MHz) ausgedrückt, so daß

$$B_e^{(\text{MW})} = \frac{1}{h} \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2}. \quad (3.5.9)$$

In Wellenzahleinheiten haben wir

$$T_{vJ}^{(0)} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J+1). \quad (3.5.10)$$

In der experimentellen Spektroskopie wird der Termwert eines zweiatomigen Moleküls üblicherweise als die folgende *Dunham-Entwicklung* angesetzt

$$T_{vJ} = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} Y_{jk} \left(v + \frac{1}{2} \right)^j J^k (J+1)^k, \quad (3.5.11)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten Y_{jk} als *Dunham-Koeffizienten* bezeichnet werden. Diese Entwicklung in $\left(v + \frac{1}{2} \right)$ und $J(J+1)$ kann auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$T_{vJ} = T_v + B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 + \dots \quad (3.5.12)$$

wobei

$$\begin{aligned} T_v &= \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \\ B_v &= B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B^{(2)} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \\ D_v &= D_e + D^{(1)} \left(v + \frac{1}{2} \right) + D^{(2)} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.5.13)$$

usw. . Die Konstanten D_v und D_e nennt man *Zentrifugalverzerrungskonstanten*. Vergleichen wir die Gleichung (3.5.10) mit Gln. (3.5.12) und (3.5.13) sehen wir, daß wir durch die groben Näherungen, die wir im diesem Kapitel eingeführt haben, die linearen Terme in $\left(v + \frac{1}{2} \right)$ und $J(J+1)$, die in den Gln. (3.5.12) und (3.5.13) vorkommen, "erklären" können. Die Terme höherer Ordnung müssen offensichtlich durch den Zusammenbruch unserer Näherungen entstehen, das heißt durch die Tatsachen, daß die Potentialfunktion des Moleküls nicht harmonisch ist, und daß das rotierende Molekül nicht starr ist. Wir werden im Abschnitt 9.2 das zweiatomige Molekül eingehender betrachten und den Ursprung dieser Terme erörtern.

Kapitel 4

Der starre, mehratomige Rotator

4.1 Koordinaten

Im Abschnitt 3.4 behandelten wir die Rotation eines starren, zweiatomigen Moleküls. Wir nahmen an, daß der Kernabstand des zweiatomigen Moleküls den konstanten Wert r_e (den Gleichgewichtsabstand) hatte. Für ein starres, lineares Molekül ist es einsichtig, daß man die Rotation durch einen Polarwinkel θ und einen Azimutwinkel ϕ beschreiben kann, so wie wir es im Kapitel 3 gemacht haben. Diese beiden Koordinaten definieren die augenblickliche Richtung des starren linearen Moleküls im Raum. In diesem Kapitel werden wir die Theorie eines starren, polyatomigen Moleküls behandeln. Wenn dieses Molekül nicht linear ist, ist es weniger klar, welche Koordinaten wir zur Beschreibung der Rotation wählen sollen, und wir müssen hier eine zweckmässige Koordinatenwahl kurz diskutieren.

Zunächst stellen wir uns vor, daß das starre Molekül sich aus N Kernen zusammensetzt. Wir numerieren diese Kerne mit dem Index $\eta = 1, 2, 3, \dots, N$. Der Kern η hat die Masse m_η . Wir definieren jetzt, genau wie im Abschnitt 3.1, ein "raumfestes" kartesisches Koordinatensystem XYZ , das sich relativ zum Beobachter und seinem Labor nicht bewegt. In diesem Koordinatensystem hat der Kern η die Koordinaten (X_η, Y_η, Z_η) . Die X -Koordinate des Massenschwerpunkts der Kerne ist definiert als

$$X_0 = \frac{1}{M} \sum_{\eta=1}^N m_\eta X_\eta, \quad (4.1.1)$$

wobei $M = \sum_{\eta=1}^N m_{\eta}$ die Gesamtmasse der Kerne ist. Die Y - und Z -Koordinaten des Massenschwerpunkts, Y_0 und Z_0 , sind analog definiert.

Ein zentraler Punkt in der theoretischen Behandlung des starren, rotierenden Moleküls ist die Definition des *molekülfesten Koordinatensystems*. Dieses kartesische Koordinatensystem hat seinen Ursprungspunkt im Massenschwerpunkt des Moleküls, das heißt im Punkt (X_0, Y_0, Z_0) des raumfesten Koordinatensystems, und seine Achsen xyz sind fest mit dem starren Molekül verbunden. Das molekülfeste Koordinatensystem folgt also der Rotation des Moleküls. Folglich können wir als Rotationskoordinaten Winkel benutzen, die die augenblicklichen Richtungen der molekülfesten Achsen xyz relativ zu den raumfesten Achsen XYZ beschreiben. Man braucht drei Winkel, um die relative Lage der beiden Koordinatensysteme definieren zu können, und diese werden normalerweise als die sogenannten *Eulerwinkel* (θ, ϕ, χ) gewählt. Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Eulerwinkel zu definieren. Wir zeigen in Abb. 4.1 die Definition, die wir in diesem Buch benutzen. Wir definieren die positive Richtung einer Rotation um eine Achse wie folgt: wenn man mit der rechten Hand um die Achse fasst, so daß der Daumen in die positive Richtung der Achse zeigt, dann zeigen die anderen vier Finger die positive Rotationsrichtung an. Man kann nun erreichen, daß das raumfeste Koordinatensystem mit dem molekülfesten Koordinatensystem zusammenfällt (das heißt, daß die X -Achse mit der x -Achse, die Y -Achse mit der y -Achse und die Z -Achse mit der z -Achse zusammenfällt), wenn man das *raumfeste Koordinatensystem* XYZ in der folgenden Weise dreht:

- Das XYZ -System wird um die Z -Achse um den Winkel ϕ in die positive Rotationsrichtung gedreht. Dadurch wird die Y -Achse in die sogenannte *Knotenlinie* ON (Abb. 4.1) überführt.
- Das gedrehte Koordinatensystem wird jetzt um die ON -Achse um den Winkel θ in die positive Rotationsrichtung gedreht. Dadurch wird die Z -Achse in die z -Achse überführt.
- Das gedrehte Koordinatensystem wird jetzt um die z -Achse um den Winkel χ in die positive Rotationsrichtung gedreht. Dadurch wird die ON -Achse in die y -Achse überführt.

Die augenblicklichen Richtungen der x -, y - und z -Achsen werden von drei Einheitsvektoren \mathbf{i} , \mathbf{j} und \mathbf{k} bestimmt. Da das molekülfeste Koordinatensystem kartesisch ist, gilt zu jeder Zeit $\mathbf{i} \cdot \mathbf{i} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = 1$ und $\mathbf{i} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{i} \cdot \mathbf{k} = 0$.

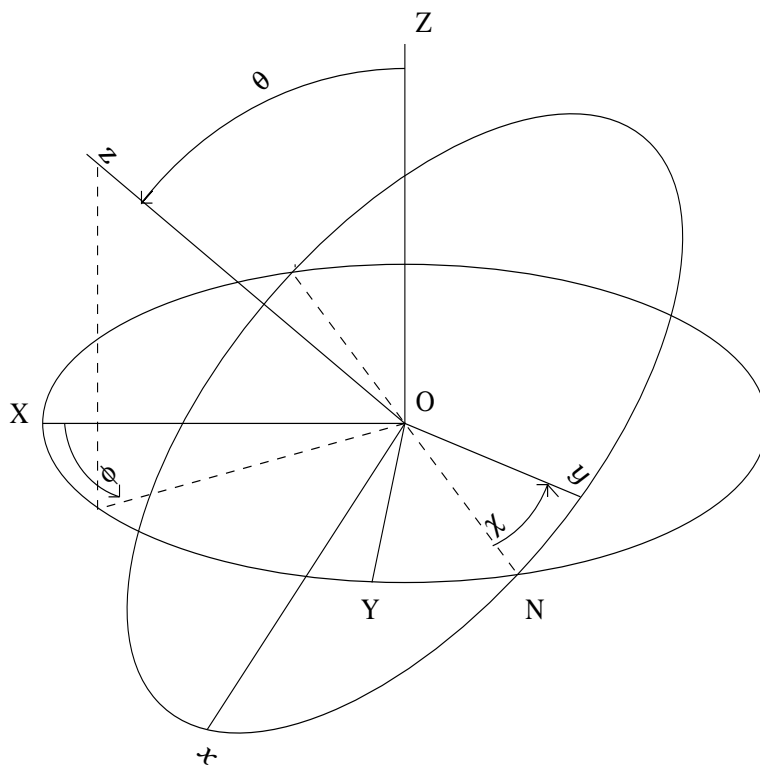


Abbildung 4.1: Die Definition der Eulerwinkel (θ, ϕ, χ) .

4.2 Kinetische Energie und Drehimpuls

Der Kern η ($\eta = 1, 2, 3, 4, \dots, N$) hat im molekülfesten Koordinatensystem die *konstanten* Koordinaten $(a_{\eta,x}, a_{\eta,y}, a_{\eta,z})$. Die Koordinaten sind konstant, weil das molekülfeste Koordinatensystem fest mit dem starren Molekül verbunden ist. Da der Ursprungspunkt des molekülfesten Koordinatensystems im Massenschwerpunkt der Kerne liegt, gilt

$$\sum_{\eta=1}^N m_{\eta} a_{\eta,x} = \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} a_{\eta,y} = \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} a_{\eta,z} = 0. \quad (4.2.1)$$

Wenn wir die folgenden Vektoren definieren:

- \mathbf{R}_0 ist der Positionsvektor des Massenschwerpunktes im raumfesten Koordinatensystem (das heißt, daß die raumfesten Koordinaten dieses Vektors (X_0, Y_0, Z_0) sind),
- \mathbf{R}_{η} ist der Positionsvektor des Kerns η im raumfesten Koordinatensystem (das heißt, daß die raumfesten Koordinaten dieses Vektors $(X_{\eta}, Y_{\eta}, Z_{\eta})$ sind) und
- \mathbf{r}_{η} ist der Positionsvektor des Kerns η im molekülfesten Koordinatensystem, seine Komponenten sind $(a_{\eta,x}, a_{\eta,y}, a_{\eta,z})$,

dann gilt

$$\mathbf{R}_{\eta} = \mathbf{R}_0 + \mathbf{r}_{\eta} = \mathbf{R}_0 + a_{\eta,x} \mathbf{i} + a_{\eta,y} \mathbf{j} + a_{\eta,z} \mathbf{k}. \quad (4.2.2)$$

Die klassische Geschwindigkeit des Kerns η relativ zum raumfesten Koordinatensystem ist folglich

$$\frac{d\mathbf{R}_{\eta}}{dt} = \frac{d\mathbf{R}_0}{dt} + \frac{d\mathbf{r}_{\eta}}{dt} = \frac{d\mathbf{R}_0}{dt} + a_{\eta,x} \frac{d\mathbf{i}}{dt} + a_{\eta,y} \frac{d\mathbf{j}}{dt} + a_{\eta,z} \frac{d\mathbf{k}}{dt}, \quad (4.2.3)$$

da die Koordinaten $(a_{\eta,x}, a_{\eta,y}, a_{\eta,z})$ Konstanten sind. Die drei Vektoren $\frac{d\mathbf{i}}{dt}$, $\frac{d\mathbf{j}}{dt}$ und $\frac{d\mathbf{k}}{dt}$ können wir wie folgt auflösen:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{i}}{dt} &= q_{ii} \mathbf{i} + q_{ij} \mathbf{j} + q_{ik} \mathbf{k}, \\ \frac{d\mathbf{j}}{dt} &= q_{ji} \mathbf{i} + q_{jj} \mathbf{j} + q_{jk} \mathbf{k}, \\ \frac{d\mathbf{k}}{dt} &= q_{ki} \mathbf{i} + q_{kj} \mathbf{j} + q_{kk} \mathbf{k}. \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

Da \mathbf{i} ein Einheitsvektor ist, ist $\mathbf{i} \cdot \mathbf{i} = 1$ unabhängig von der Zeit. Folglich ist

$$\frac{d}{dt} [\mathbf{i} \cdot \mathbf{i}] = 2\mathbf{i} \cdot \frac{d\mathbf{i}}{dt} = 2q_{ii} = 0. \quad (4.2.5)$$

Wir finden also $q_{ii} = 0$. Analog beweist man, daß $q_{jj} = q_{kk} = 0$. Die beiden Vektoren \mathbf{i} und \mathbf{j} sind zu jeder Zeit orthogonal, so daß $\mathbf{i} \cdot \mathbf{j} = 0$. Folglich haben wir

$$\frac{d}{dt} [\mathbf{i} \cdot \mathbf{j}] = \mathbf{i} \cdot \frac{d\mathbf{j}}{dt} + \mathbf{j} \cdot \frac{d\mathbf{i}}{dt} = q_{ji} + q_{ij} = 0 \quad (4.2.6)$$

oder $q_{ji} = -q_{ij}$. Analogerweise beweist man, daß $q_{kj} = -q_{jk}$ und $q_{ki} = -q_{ik}$. Mit diesen Bedingungen können wir Gln. (4.2.4) wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{i}}{dt} &= q_{ij}\mathbf{j} + q_{ik}\mathbf{k}, \\ \frac{d\mathbf{j}}{dt} &= -q_{ij}\mathbf{i} + q_{jk}\mathbf{k}, \\ \frac{d\mathbf{k}}{dt} &= -q_{ik}\mathbf{i} - q_{jk}\mathbf{j}. \end{aligned} \quad (4.2.7)$$

Mit den Definitionen $\omega_x \equiv q_{jk}$, $\omega_y \equiv -q_{ik}$ und $\omega_z \equiv q_{ij}$ kann man einfach nachvollziehen, daß Gln. (4.2.7) als

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{i}}{dt} &= \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{i}, \\ \frac{d\mathbf{j}}{dt} &= \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{j}, \\ \frac{d\mathbf{k}}{dt} &= \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{k}, \end{aligned} \quad (4.2.8)$$

geschrieben werden kann, wobei $(\omega_x, \omega_y, \omega_z)$ als die molekülfesten Koordinaten des Vektors $\boldsymbol{\omega}$ interpretiert werden. Mit Hilfe der Gln. (4.2.3) erhält man für die klassische Geschwindigkeit des Kerns η relativ zum raumfesten Koordinatensystem:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{R}_\eta}{dt} &= \frac{d\mathbf{R}_0}{dt} + a_{\eta,x}(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{i}) + a_{\eta,y}(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{j}) + a_{\eta,z}(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{k}) \\ &= \frac{d\mathbf{R}_0}{dt} + \boldsymbol{\omega} \times (a_{\eta,x}\mathbf{i} + a_{\eta,y}\mathbf{j} + a_{\eta,z}\mathbf{k}) = \frac{d\mathbf{R}_0}{dt} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_\eta. \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

Den Vektor $\boldsymbol{\omega}$ nennt man die *Winkelgeschwindigkeit* des Moleküls.

Wir können jetzt den Drehimpuls des starren Moleküls ausrechnen. Der Drehimpuls ist gegeben als

$$\mathbf{J}_{\text{Gesamt}} = \sum_{\eta=1}^N m_\eta \mathbf{R}_\eta \times \frac{d\mathbf{R}_\eta}{dt}. \quad (4.2.10)$$

Wenn wir Gln. (4.2.9) in Gln. (4.2.10) einsetzen und die Tatsache benutzen, daß $\sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{r}_{\eta} = 0$ ist (Gln. (4.2.1)), erhalten wir

$$\mathbf{J}_{\text{Gesamt}} = \left(\sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \right) \mathbf{R}_0 \times \frac{d\mathbf{R}_0}{dt} + \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{r}_{\eta} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\eta}). \quad (4.2.11)$$

Der erste Term auf der rechten Seite der Gln. (4.2.11) beschreibt einen Drehimpulsbeitrag, der ausschließlich durch die Bewegung des Massenschwerpunktes (das heißt, durch die *Translation*) entsteht. Da wir hier die Translationsbewegung einfach ignorieren werden, wie wir es für das zweiatomige Molekül (Abschnitt 3.2) bereits getan haben, ignorieren wir auch den Translationsbeitrag zum Gesamtdrehimpuls. Wir beschäftigen uns hier nur mit dem Rotationsbeitrag zum Gesamtdrehimpuls, der durch den zweiten Term auf der rechten Seite der Gln. (4.2.11) beschrieben wird:

$$\mathbf{J} \equiv \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{r}_{\eta} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\eta}). \quad (4.2.12)$$

In Gln. (4.2.12) können wir das doppelte Vektorprodukt in molekülfesten Koordinaten ausrechnen und erhalten dann für die molekülfesten Koordinaten des Vektors \mathbf{J} :

$$\begin{aligned} J_x &= I_{xx}\omega_x + I_{xy}\omega_y + I_{xz}\omega_z, \\ J_y &= I_{yx}\omega_x + I_{yy}\omega_y + I_{yz}\omega_z, \\ J_z &= I_{zx}\omega_x + I_{zy}\omega_y + I_{zz}\omega_z, \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

oder

$$\mathbf{J} = \mathbf{I} \boldsymbol{\omega}, \quad (4.2.14)$$

wobei

$$\mathbf{J} = \begin{Bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{Bmatrix}, \quad \boldsymbol{\omega} = \begin{Bmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{Bmatrix} \quad (4.2.15)$$

und

$$\mathbf{I} = \begin{Bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} \end{Bmatrix}. \quad (4.2.16)$$

\mathbf{I} ist der *Trägheitstensor* des starren Moleküls. Seine Diagonalelemente sind die *Trägheitsmomente*, gegeben als

$$I_{xx} = \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} (a_{\eta,y}^2 + a_{\eta,z}^2),$$

$$\begin{aligned}
I_{yy} &= \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} (a_{\eta,x}^2 + a_{\eta,z}^2), \\
I_{zz} &= \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} (a_{\eta,x}^2 + a_{\eta,y}^2).
\end{aligned} \tag{4.2.17}$$

Die nicht-diagonalen Elemente des Tensors \mathbf{I} sind die *Trägheitsprodukte*

$$\begin{aligned}
I_{xy} &= - \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} a_{\eta,x} a_{\eta,y}, \\
I_{xz} &= - \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} a_{\eta,x} a_{\eta,z}, \\
I_{yz} &= - \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} a_{\eta,y} a_{\eta,z}.
\end{aligned} \tag{4.2.18}$$

Für das starre Molekül, das wir hier betrachten, sind die Trägheitsmomente und die Trägheitsprodukte offensichtlich Konstanten.

Wir können weiter die klassische kinetische Energie des Moleküls ermitteln. Sie ist gegeben als

$$T_{\text{Gesamt}} = \frac{1}{2} \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \frac{d\mathbf{R}_{\eta}}{dt} \cdot \frac{d\mathbf{R}_{\eta}}{dt}. \tag{4.2.19}$$

Wir setzen nun Gln. (4.2.9) in Gln. (4.2.19) ein und benutzen die Tatsache, daß $\sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{r}_{\eta} = 0$ ist (Gln. (4.2.1)). Gleichung (4.2.19) ergibt dann

$$T_{\text{Gesamt}} = \frac{1}{2} \left(\sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \right) \frac{d\mathbf{R}_0}{dt} \cdot \frac{d\mathbf{R}_0}{dt} + \frac{1}{2} \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\eta}) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\eta}). \tag{4.2.20}$$

Wieder erhalten wir zwei Beträge, einen von der Translation und einen von der Rotation. Wir interessieren uns hier nur für den Rotationsbeitrag

$$T \equiv \frac{1}{2} \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\eta}) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\eta}). \tag{4.2.21}$$

Das Skalarprodukt von zwei Vektorprodukten kann ausgerechnet werden, und man erhält

$$T = \frac{1}{2} \left(I_{xx} \omega_x^2 + I_{yy} \omega_y^2 + I_{zz} \omega_z^2 + 2I_{xy} \omega_x \omega_y + 2I_{xz} \omega_x \omega_z + 2I_{yz} \omega_y \omega_z \right), \tag{4.2.22}$$

oder in Vektor-Matrix-Vektor-Schreibweise

$$T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega}, \quad (4.2.23)$$

wobei der transponierte Vektor $\boldsymbol{\omega}^T$ definiert ist als:

$$\boldsymbol{\omega}^T = \{\omega_x \ \omega_y \ \omega_z\}. \quad (4.2.24)$$

Wir können jetzt die kinetische Energie (Gln. (4.2.23)) durch die Drehimpulskomponenten J_x , J_y und J_z ausdrücken. Gleichung (4.2.14) ergibt

$$\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\mu} \mathbf{J}, \quad (4.2.25)$$

wobei die Matrix $\boldsymbol{\mu}$ durch Invertierung des Trägheitstensors \mathbf{I} entsteht:

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{I}^{-1}. \quad (4.2.26)$$

Da \mathbf{I} symmetrisch ist ($I_{\alpha\beta} = I_{\beta\alpha}$, $\alpha, \beta = x, y, z$), ist $\boldsymbol{\mu}$ auch symmetrisch. Folglich ist

$$\boldsymbol{\omega}^T = \mathbf{J}^T \boldsymbol{\mu}, \quad (4.2.27)$$

und wir erhalten durch Einsetzen in Gln. (4.2.23):

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{J}^T \boldsymbol{\mu} \mathbf{I} \boldsymbol{\mu} \mathbf{J} = \frac{1}{2} \mathbf{J}^T \boldsymbol{\mu} \mathbf{J}, \quad (4.2.28)$$

da

$$\boldsymbol{\mu} \mathbf{I} = \mathbf{I} \boldsymbol{\mu} = \mathbf{E} = \begin{Bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Bmatrix}, \quad (4.2.29)$$

wobei \mathbf{E} die 3×3 Einheitsmatrix ist. Gleichung (4.2.28) besagt, daß

$$T = \frac{1}{2} \left(\mu_{xx} J_x^2 + \mu_{yy} J_y^2 + \mu_{zz} J_z^2 + 2\mu_{xy} J_x J_y + 2\mu_{xz} J_x J_z + 2\mu_{yz} J_y J_z \right) \quad (4.2.30)$$

ist, wobei gilt:

$$\boldsymbol{\mu} = \begin{Bmatrix} \mu_{xx} & \mu_{xy} & \mu_{xz} \\ \mu_{xy} & \mu_{yy} & \mu_{yz} \\ \mu_{xz} & \mu_{yz} & \mu_{zz} \end{Bmatrix}. \quad (4.2.31)$$

Durch Einführung des sogenannten *Hauptachsensystems* können wir Gln. (4.2.30) erheblich vereinfachen. Wir werden die Vereinfachungen im folgenden Abschnitt diskutieren.

4.3 Das Hauptachsensystem

Im Abschnitt 4.1 definierten wir das molekülfeste Koordinatensystem. Dieses kartesische Koordinatensystem sollte nur zwei Bedingungen erfüllen:

- Der Ursprungspunkt ist der Massenschwerpunkt des Moleküls und
- das Koordinatensystem ist fest mit dem starren Molekül verbunden.

Offensichtlich können wir die Orientierung der molekülfesten Achsen relativ zum starren Molekül frei wählen. Wir können diese Wahlmöglichkeit benutzen, um die Ausdrücke für Drehimpuls und Energie des starren Moleküls zu vereinfachen. Man kann nämlich zeigen, daß man immer die molekülfesten Achsen so orientieren kann, daß der Trägheitstensor (Gln. (4.2.16) und (4.2.17)) diagonal wird. Ein solches molekülfestes Koordinatensystem nennt man ein *Hauptachsensystem*. Die *Hauptträgheitsachsen* werden gewöhnlich a , b und c genannt. Man hat also

$$I_{ab} = I_{bc} = I_{ac} = 0, \quad (4.3.1)$$

so daß der Trägheitstensor wie folgt aussieht:

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & I_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & I_{cc} \end{pmatrix}. \quad (4.3.2)$$

Man wählt die Achsen a , b und c so, daß gilt:

$$I_{aa} \leq I_{bb} \leq I_{cc}. \quad (4.3.3)$$

Man unterscheidet jetzt verschiedene Fälle:

- Ein *linearer Rotator* hat $I_{aa} = 0$ und $I_{bb} = I_{cc}$. Abbildung 4.2 zeigt ein Hauptachsensystem eines linearen Rotators.
- Ein *prolater (verlängerter), symmetrischer Kreisel* hat $I_{aa} < I_{bb} = I_{cc}$. Ein Beispiel für ein solches Molekül ist Methylfluorid CH_3F in seiner Gleichgewichtsstruktur. Abbildung 4.3 zeigt ein Hauptachsensystem des CH_3F -Moleküls.

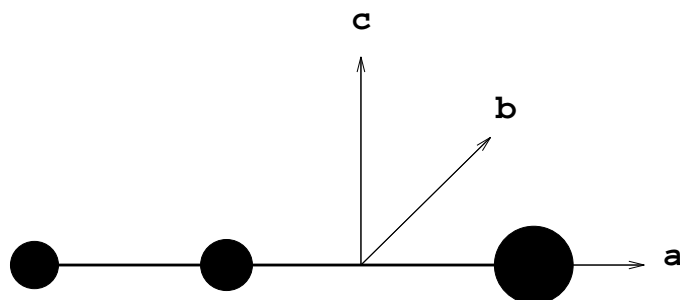


Abbildung 4.2: Ein Hauptachsensystem des linearen Rotators.

- Ein *Kugelkreisel* oder *sphärischer Kreisel* hat $I_{aa} = I_{bb} = I_{cc}$. Ein Beispiel für ein solches Molekül ist Methan CH_4 in seiner Gleichgewichtsstruktur. Abbildung 4.4 zeigt ein Hauptachsensystem des CH_4 -Moleküls.
- Ein *oblater (abgeplatteter), symmetrischer Kreisel* hat $I_{aa} = I_{bb} < I_{cc}$. Ein Beispiel für ein solches Molekül ist das Benzolmolekül C_6H_6 in seiner Gleichgewichtsstruktur. Abbildung 4.5 zeigt ein Hauptachsensystem des C_6H_6 -Moleküls.
- Ein *asymmetrischer Kreisel* hat $I_{aa} < I_{bb} < I_{cc}$. Ein Beispiel für ein solches Molekül ist das Wassermolekül H_2O in seiner Gleichgewichtsstruktur. Abbildung 4.6 zeigt ein Hauptachsensystem des H_2O -Moleküls.

Der Rotortyp eines Moleküls hängt direkt von seiner Punktgruppensymmetrie ab. Es gilt:

- Einen linearen Rotator kann man ohne weiteres erkennen. Er gehört zu den Punktgruppen $C_{\infty v}$ oder $D_{\infty h}$.
- Wenn das starre Molekül genau eine Drehachse C_n oder genau eine Drehspiegelachse S_n besitzt, wobei $n \geq 3$ ist, dann ist es ein symmetrischer Kreisel. Symmetrische Kreiselmoleküle gehören meistens zu den Punktgruppen C_{nv} , C_{nh} und D_{nh} mit $n \geq 3$ oder zu den Punktgruppen D_{nd} mit $n \geq 2$.
- Wenn das starre Molekül mehrere Drehachsen C_n oder mehrere Drehspiegelachsen S_n besitzt, wobei $n \geq 3$ ist, dann ist es ein Kugelkreisel. Kugelkreisel-moleküle gehören also zu den Punktgruppen T_d (Tetraedergruppe), O_h (Oktaedergruppe) oder I_h (Ikosaedergruppe).

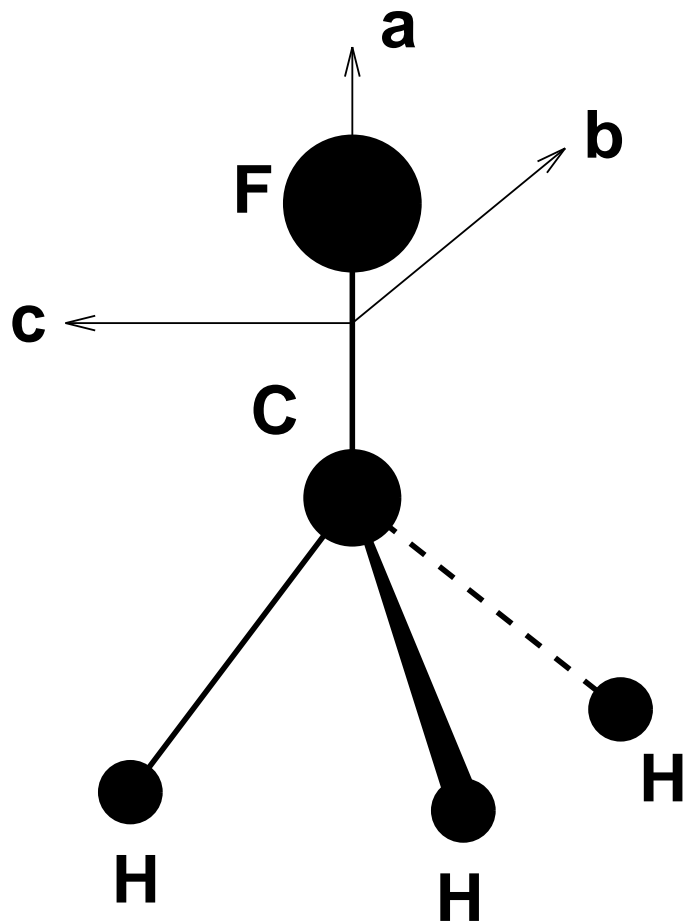


Abbildung 4.3: Ein Hauptachsensystem des CH_3F -Moleküls.

- Wenn das starre Molekül nur Drehachsen C_n oder Drehspiegelachsen S_n mit $n = 2$ besitzt, dann ist es ein asymmetrischer Kreisel. Asymmetrische Kreisel gehören zu den Punktgruppen C_s , C_i , C_1 , C_{2v} , C_{2h} und D_{2h} .

Ein starres Molekül, das eine Drehachse C_n besitzt, ist nach einer Drehung um den Winkel $\frac{2\pi}{n}$ um diese Achse scheinbar unverändert. Ein starres Molekül, das eine Drehspiegelachse S_n besitzt, ist nach einer Drehung um den Winkel $\frac{2\pi}{n}$ um diese Achse und einer Spiegelung in einer Ebene senkrecht zur Achse scheinbar unverändert.

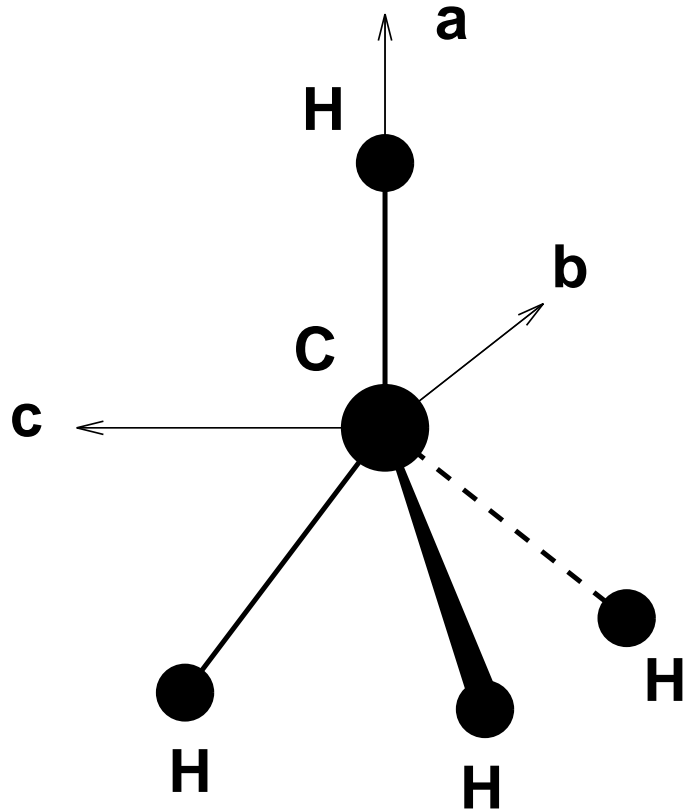


Abbildung 4.4: Ein Hauptachsensystem des CH_4 -Moleküls.

4.4 Der Hamiltonoperator des starren Rotators

In einem Hauptachsensystem können wir den klassischen Drehimpuls (Gln. (4.2.13)) als

$$\begin{aligned}
 J_a &= I_{aa} \omega_a, \\
 J_b &= I_{bb} \omega_b, \\
 J_c &= I_{cc} \omega_c,
 \end{aligned}
 \tag{4.4.1}$$

und die klassische kinetische Energie (Gln. (4.2.22)) als

$$T = \frac{1}{2} (I_{aa} \omega_a^2 + I_{bb} \omega_b^2 + I_{cc} \omega_c^2)
 \tag{4.4.2}$$

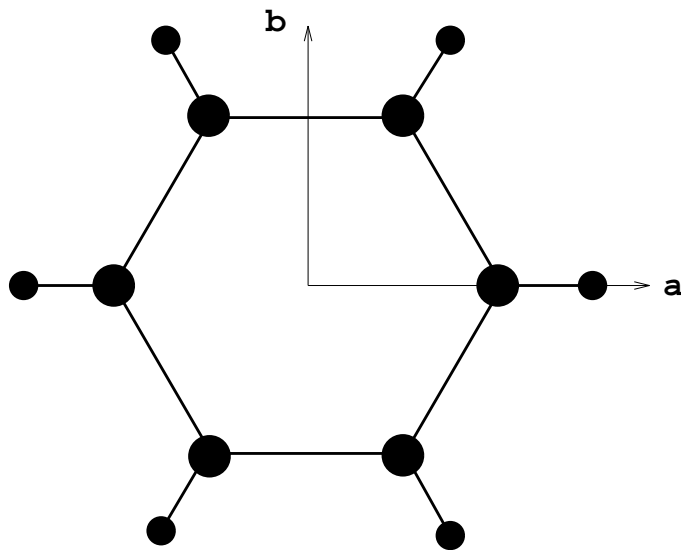


Abbildung 4.5: Ein Hauptachsensystem des Benzolmoleküls. Die c -Achse ist senkrecht zur Molekülebene.

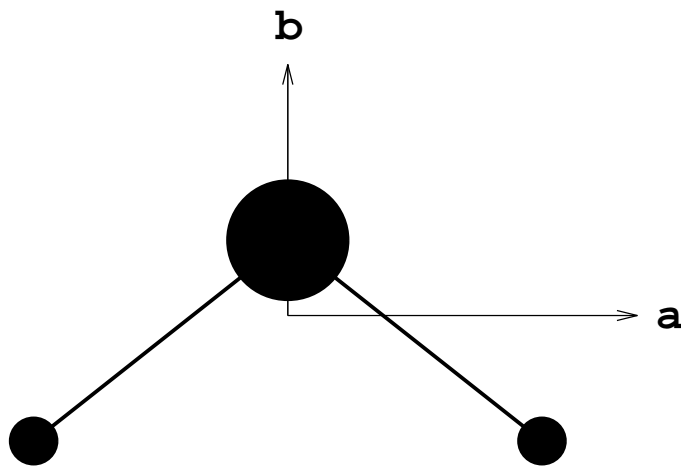


Abbildung 4.6: Ein Hauptachsensystem des Wassermoleküls. Die c -Achse ist senkrecht zur Molekülebene.

ausdrücken. Die Gleichungen (4.4.1) und (4.4.2) ergeben

$$T = \frac{J_a^2}{2I_{aa}} + \frac{J_b^2}{2I_{bb}} + \frac{J_b^2}{2I_{cc}}. \quad (4.4.3)$$

Wir wollen jetzt die klassische kinetische Energie dieser Gleichung in einen quantenmechanischen Operator transformieren. Da unsere Koordinaten (das heißt, die Eulerwinkel θ , ϕ und χ) nicht kartesisch sind, müssen wir im Prinzip den Podolsky-Trick (Abschnitt 2.6) benutzen, um die Transformation durchzuführen. Dies führt zu einer ziemlich komplizierten Herleitung, die wir hier nicht wiedergeben werden. Wir geben nur das Ergebnis an, das recht einfach ist:

$$\hat{T} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_{aa}} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_{bb}} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_{cc}}. \quad (4.4.4)$$

Der Operator entsteht dadurch, daß wir die klassischen Drehimpulskomponenten J_a , J_b und J_c durch *Drehimpulsoperatoren* \hat{J}_a , \hat{J}_b und \hat{J}_c ersetzen. Diese Drehimpulsoperatoren hängen von den Eulerwinkeln ab. Die Eulerwinkel definieren, wie ein molekülfestes Koordinatensystem xyz relativ zu einem raumfesten Koordinatensystem XYZ orientiert ist. Wir haben noch nicht festgelegt, wie wir die Hauptachsen a , b und c mit den molekülfesten Achsen x , y und z identifizieren werden. Deshalb können wir zur jetzigen Zeit keine expliziten Ausdrücke für \hat{J}_a , \hat{J}_b und \hat{J}_c angeben. Die Ausdrücke für \hat{J}_x , \hat{J}_y und \hat{J}_z sind:

$$\begin{aligned} \hat{J}_x &= -i\hbar \left(\sin \chi \frac{\partial}{\partial \theta} - \csc \theta \cos \chi \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot \theta \cos \chi \frac{\partial}{\partial \chi} \right), \\ \hat{J}_y &= -i\hbar \left(\cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} + \csc \theta \sin \chi \frac{\partial}{\partial \phi} - \cot \theta \sin \chi \frac{\partial}{\partial \chi} \right), \\ \hat{J}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi}. \end{aligned} \quad (4.4.5)$$

Wir definieren den Operator für das Betragsquadrat des Drehimpulses als

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2. \quad (4.4.6)$$

Wir beschäftigen uns hier mit den Komponenten des Drehimpulses entlang *der molekülfesten Achsen*. Natürlich können wir auch die Komponenten entlang der raumfesten Achsen XYZ definieren. Wir nennen diese Komponenten \hat{J}_X , \hat{J}_Y und \hat{J}_Z . Es existiert ein Satz von Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren. Wir nennen diese Funktionen $\psi_{Jkm}(\theta, \phi, \chi)$ oder, in bra-ket-Schreibweise, $|J, k, m\rangle$. Die Funktionen sind gegeben als

$$\psi_{Jkm}(\theta, \phi, \chi) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} d_{km}^{(J)}(-\theta) \exp(im\phi) \exp(ik\chi), \quad (4.4.7)$$

wobei

$$d_{km}^{(J)}(\beta) = \sum_{\kappa} \left[\frac{(-1)^{\kappa} \sqrt{(J+m)!(J-m)!(J+k)!(J-k)!}}{\kappa!(J+m-\kappa)!(J-k-\kappa)!(\kappa+k-m)!} \right]$$

$$\times \left[\cos\left(\frac{\beta}{2}\right)^{2J-2\kappa-k+m} \left(-\sin\left(\frac{\beta}{2}\right)\right)^{2\kappa+k-m} \right] \quad (4.4.8)$$

ist. Die Summation in Gln. (4.4.7) läuft über alle Werte von κ , für die die Fakultätsausdrücke $n!$ in der Summe definiert sind. Der Ausdruck $n!$ ist nur definiert, wenn $n \geq 0$ ist ($0! = 1$).

Die Funktionen $\psi_{Jkm}(\theta, \phi, \chi)$ sind gleichzeitig Eigenfunktionen für $\hat{\mathbf{J}}^2$, \hat{J}_Z und \hat{J}_z :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^2 \psi_{Jkm} &= \hbar^2 J(J+1) \psi_{Jkm}, \\ \hat{J}_Z \psi_{Jkm} &= \hbar m \psi_{Jkm}, \\ \hat{J}_z \psi_{Jkm} &= \hbar k \psi_{Jkm}. \end{aligned} \quad (4.4.9)$$

Ein starres Molekül beschrieben durch die Wellenfunktion $\psi_{Jkm}(\theta, \phi, \chi)$ hat also einen Drehimpuls mit dem Betragsquadrat $\hbar^2 J(J+1)$. Die Projektion des Drehimpulses auf die raumfeste Z -Achse ist $\hbar m$, und die Projektion auf die molekülfeste z -Achse ist $\hbar k$. Die Quantenzahl J kann die ganzzahligen, nicht-negativen Werte $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ annehmen. Für einen gegebenen J -Wert gibt es $2J+1$ erlaubte Werte für m : $m = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-1, J$. Die Quantenzahl k hat denselben Wertebereich: $k = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-1, J$.

4.5 Die Rotationsenergien des starren Rotators

In diesem Abschnitt diskutieren wir die Rotationsenergien der verschiedenen Rotortypen. Wir betrachten ein starres Molekül, das in einem feldfreien Raum rotiert. Folglich ist keine potentielle Energie mit der Rotation verbunden, so daß der Hamiltonoperator des rotierenden Moleküls nur die kinetische Energie enthält.

4.5.1 Der lineare Rotator

Für einen linearen Rotator fällt die a -Achse mit der Molekülachse zusammen, und die b - und c -Achsen sind senkrecht zur a -Achse. Jedes Paar von zwei orthogonalen Achsen, die beide senkrecht zur a -Achse orientiert sind, können als b - und c -Achsen benutzt werden. Wir können also nicht ein Hauptachsensystem eindeutig bestimmen, da jedes kartesische Koordinatensystem, das eine Achse entlang der Molekülachse

hat, ein Hauptachsensystem ist. Wir identifizieren die a -Achse mit der z -Achse des molekülfesten Koordinatensystems, und wir möchten die b - und c -Achsen mit den x - und y -Achsen dieses Koordinatensystems identifizieren. Wie schon erwähnt können wir jedoch nicht die Richtungen der x - und y -Achsen eindeutig festlegen. Abb. 4.1 zeigt, daß wir infolgedessen nicht den Eulerwinkel χ definieren können. Für ein starres, lineares Molekül sind nur die Eulerwinkel θ und ϕ sinnvoll, die die augenblickliche Richtung der Molekülachse definieren. Die Richtungen der x - und y -Achsen können dadurch festgelegt werden, daß man $\chi = 0$ setzt. Dann fällt die y -Achse mit der Knotenlinie ON (Abb. 4.1) zusammen. Man kann zeigen, daß der Hamiltonoperator des starren, linearen Rotators als

$$\widehat{H}_{\text{lin}} = \frac{\widehat{\mathbf{J}}^2}{2I_{bb}} \quad (4.5.1)$$

gegeben ist, wobei der Operator $\widehat{\mathbf{J}}^2$ in Gln. (3.2.17) gegeben ist. Die Eigenfunktionen der Schrödingergleichung

$$\widehat{H}_{\text{lin}}\psi_{\text{lin}}(\theta, \phi) = E_{\text{lin}}\psi_{\text{lin}}(\theta, \phi) \quad (4.5.2)$$

sind die Kugelfunktionen $Y_{Jm}(\theta, \phi)$ (Tabelle 3.2, siehe auch Abschnitt 3.4), und die Eigenwerte sind

$$E_{\text{lin}} = E_J = \frac{\hbar^2}{2I_{bb}} J(J+1), \quad (4.5.3)$$

wobei $J = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Der Spektroskopiker definiert normalerweise eine Rotationskonstante in Wellenzahleinheiten als

$$B_e = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2I_{bb}} = \frac{h}{8\pi^2 c I_{bb}} \quad (4.5.4)$$

und beschreibt die Rotations-Termwerte als

$$F_J = \frac{1}{hc} E_J = B_e J(J+1). \quad (4.5.5)$$

4.5.2 Der prolate, symmetrische Kreisel

Für einen prolaten, symmetrischen Kreisel ist der Hamiltonoperator in Gln. (4.4.4) gegeben. Benutzen wir die Tatsache, daß $I_{aa} < I_{bb} = I_{cc}$ ist, ergibt sich aus dieser Gleichung:

$$\widehat{H}_{\text{prolat}} = \frac{\widehat{J}_a^2}{2I_{aa}} + \frac{1}{2I_{bb}} (\widehat{J}_b^2 + \widehat{J}_c^2). \quad (4.5.6)$$

Identifizieren wir nun die a -Achse mit der z -Achse, die b -Achse mit der x -Achse und die c -Achse mit der y -Achse (die Zuordnung $abc \rightarrow zxy$ nennt man in der Spektroskopie eine I'-Zuordnung) erhält man

$$\widehat{H}_{\text{prolat}} = \frac{\widehat{J}_z^2}{2I_{aa}} + \frac{1}{2I_{bb}} (\widehat{J}_x^2 + \widehat{J}_y^2) = \frac{\widehat{J}_z^2}{2I_{aa}} + \frac{1}{2I_{bb}} (\widehat{\mathbf{J}}^2 - \widehat{J}_z^2), \quad (4.5.7)$$

wobei wir Gln. (4.4.6) benutzt haben. Mit Hilfe der Gleichung (4.4.9) kann man nachvollziehen, daß die Schrödingergleichung

$$\widehat{H}_{\text{prolat}} \psi_{\text{prolat}}(\theta, \phi, \chi) = E_{\text{prolat}} \psi_{\text{prolat}}(\theta, \phi, \chi) \quad (4.5.8)$$

die Lösungsfunktionen $\psi_{\text{prolat}}(\theta, \phi, \chi) = \psi_{Jkm}(\theta, \phi, \chi)$ hat, und daß der Eigenwert

$$\begin{aligned} E_{\text{prolat}} &= E_{Jk} = \frac{\hbar^2}{2I_{bb}} (J(J+1) - k^2) + \frac{\hbar^2}{2I_{aa}} k^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{2I_{bb}} J(J+1) + \left(\frac{\hbar^2}{2I_{aa}} - \frac{\hbar^2}{2I_{bb}} \right) k^2 \end{aligned} \quad (4.5.9)$$

ist. Der Spektroskopiker definiert normalerweise Rotationskonstanten in Wellenzahleinheiten als

$$A_e = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2I_{aa}} = \frac{h}{8\pi^2 c I_{aa}}, \quad (4.5.10)$$

und B_e gegeben in Gln. (4.5.4), so daß er die folgenden Rotations-Termwerte erhält:

$$F_{Jk} = \frac{1}{hc} E_{Jk} = B_e J(J+1) + (A_e - B_e) k^2, \quad (4.5.11)$$

mit $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ und $k = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-1, J$. Der Termwert hängt weder vom Vorzeichen der Quantenzahl k noch von der Quantenzahl m ab. Ein Termwert mit $k = 0$ ist $2J+1$ -fach entartet, da es $2J+1$ verschiedene Wellenfunktionen gibt, die zu diesem Termwert gehören (das heißt, die Wellenfunktionen $\psi_{J0m}(\theta, \phi, \chi)$ mit $m = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-1, J$). Ein Termwert mit $|k| > 0$ ist $2(2J+1)$ -fach entartet, da die Wellenfunktionen $\psi_{J|k|m}(\theta, \phi, \chi)$ und $\psi_{J-|k|m}(\theta, \phi, \chi)$ mit $m = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-1, J$ alle zu diesem Termwert gehören.

Wir wissen, daß für einen prolaten, symmetrischen Kreisel $I_{aa} < I_{bb}$ ist. Folglich ist $A_e > B_e$. Der Koeffizient von k^2 in Gln. (4.5.11) ist also positiv. Für einen festgehaltenen J -Wert steigt die Energie eines prolaten, symmetrischen Kreisels mit steigendem Wert von $|k|$.

4.5.3 Der oblate, symmetrische Kreisel

Für einen oblaten, symmetrischen Kreisel kann man die Überlegungen aus Abschnitt 4.5.2 im wesentlichen wiederholen. Es gilt nun: $I_{aa} = I_{bb} < I_{cc}$, und wir erhalten folglich aus der Gln. (4.4.4) den Hamiltonoperator

$$\widehat{H}_{\text{oblat}} = \frac{\widehat{J}_c^2}{2I_{cc}} + \frac{1}{2I_{bb}} (\widehat{J}_a^2 + \widehat{J}_b^2). \quad (4.5.12)$$

Identifizieren wir nun die a -Achse mit der x -Achse, die b -Achse mit der y -Achse und die c -Achse mit der z -Achse (die Zuordnung $abc \rightarrow xyz$ nennt man in der Spektroskopie eine III^r-Zuordnung) erhält man

$$\widehat{H}_{\text{oblat}} = \frac{\widehat{J}_z^2}{2I_{cc}} + \frac{1}{2I_{bb}} (\widehat{J}_x^2 + \widehat{J}_y^2) = \frac{\widehat{J}_z^2}{2I_{cc}} + \frac{1}{2I_{bb}} (\widehat{\mathbf{J}}^2 - \widehat{J}_z^2). \quad (4.5.13)$$

Wir können wieder einsehen, daß die Wellenfunktionen $\psi_{\text{oblat}}(\theta, \phi, \chi) = \psi_{Jkm}(\theta, \phi, \chi)$ Eigenfunktionen der Schrödingergleichung

$$\widehat{H}_{\text{oblat}}\psi_{\text{oblat}}(\theta, \phi, \chi) = E_{\text{oblat}}\psi_{\text{oblat}}(\theta, \phi, \chi) \quad (4.5.14)$$

sind, und daß der Eigenwert

$$\begin{aligned} E_{\text{oblat}} &= E_{Jk} = \frac{\hbar^2}{2I_{bb}} (J(J+1) - k^2) + \frac{\hbar^2}{2I_{cc}} k^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{2I_{bb}} J(J+1) + \left(\frac{\hbar^2}{2I_{cc}} - \frac{\hbar^2}{2I_{bb}} \right) k^2 \end{aligned} \quad (4.5.15)$$

ist. Der Spektroskopiker definiert auch hier eine Rotationskonstanten B_e in Wellenzahleinheiten, gegeben in Gln. (4.5.4), und eine weitere Konstante

$$C_e = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2I_{cc}} = \frac{h}{8\pi^2 c I_{cc}}, \quad (4.5.16)$$

und seine Rotations-Termwerte werden:

$$F_{Jk} = \frac{1}{hc} E_{Jk} = B_e J(J+1) + (C_e - B_e) k^2, \quad (4.5.17)$$

mit $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ und $k = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-1, J$. Die Termwerte weisen dieselben Entartungen auf, die wir bereits für den prolaten, symmetrischen Kreisel beschrieben haben.

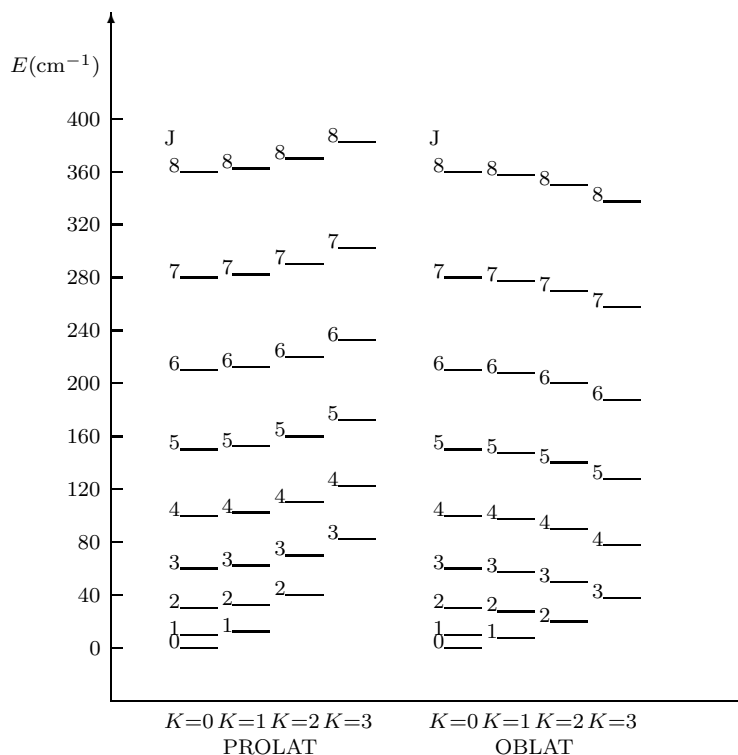


Abbildung 4.7: Energieniveaudiagramm eines prolates $[E_r^0 = 5J(J + 1) + 2.5k^2]$ und eines oblates $[E_r^0 = 5J(J + 1) - 2.5k^2]$ symmetrischen Kreisels.

Wir wissen, daß für einen oblaten, symmetrischen Kreisel $I_{cc} > I_{bb}$ ist. Folglich ist $C_e < B_e$. Der Koeffizient von k^2 in Gln. (4.5.17) ist also negativ. Für einen festgehaltenen J -Wert nimmt die Energie eines oblaten, symmetrischen Kreisels mit steigendem Wert von $|k|$ ab.

Abbildung 4.7 zeigt für einen prolates und einen oblaten symmetrischen Kreisel die Termwerte in Abhängigkeit von J und k .

4.5.4 Der Kugelkreisel

Für einen Kugelkreisel ist $I_{aa} = I_{bb} = I_{cc}$, und der Hamiltonoperator wird

$$\widehat{H}_{\text{Kugel}} = \frac{1}{2I_{bb}} (\widehat{J}_a^2 + \widehat{J}_b^2 + \widehat{J}_c^2) = \frac{1}{2I_{bb}} \widehat{\mathbf{J}}^2. \quad (4.5.18)$$

Gleichung (4.4.9) zeigt, daß die Funktionen $\psi_{Jkm}(\theta, \phi, \chi)$ Eigenfunktionen für $\widehat{H}_{\text{Kugel}}$ sind. Die Eigenwerte sind

$$E_{\text{Kugel}} = E_J = \frac{\hbar^2}{2I_{bb}} J(J+1) = h c B_e J(J+1), \quad (4.5.19)$$

wobei B_e in Gln. (4.5.4) definiert ist. Die Energien hängen weder von m noch von k ab und sind infolgedessen $(2J+1)^2$ -fach entartet.

4.5.5 Der asymmetrische Kreisel

Für einen asymmetrischen Kreisel ist $I_{aa} < I_{bb} < I_{cc}$, und der Hamiltonoperator ist gegeben in Gln. (4.4.4):

$$\widehat{H}_{\text{asymm}} = \frac{\widehat{J}_a^2}{2I_{aa}} + \frac{\widehat{J}_b^2}{2I_{bb}} + \frac{\widehat{J}_c^2}{2I_{cc}}. \quad (4.5.20)$$

Dieser Hamiltonoperator kann nicht weiter vereinfacht werden, und er hat keine analytischen Eigenfunktionen. Folglich müssen wir, um die Energien und Wellenfunktionen des starren, asymmetrischen Rotators berechnen zu können, das im Abschnitt 2.10 geschilderte Verfahren anwenden: wir entwickeln die Wellenfunktionen als Linearkombinationen bekannter Basisfunktionen. Für den starren, asymmetrischen Rotator bildet die Gesamtheit aller Funktionen $\psi_{Jkm}(\theta, \phi, \chi)$, $J = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, $k = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-1, J$, $m = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-1, J$, ein vollständiges Funktionensystem (Abschnitt 2.8), da sie sämtliche Eigenfunktionen des hermiteschen Operators $\widehat{\mathbf{J}}^2$ beinhaltet (Gln. (4.4.9)). Folglich können wir die Wellenfunktion $\psi_i(\theta, \phi, \chi)$ des starren, asymmetrischen Rotators wie folgt entwickeln:

$$\psi_i(\theta, \phi, \chi) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{k=-J}^{+J} \sum_{m=-J}^{+J} c_{(J,K,M)i} \psi_{Jkm}(\theta, \phi, \chi). \quad (4.5.21)$$

Eine Bestimmung der Koeffizienten $c_{(J,K,M)i}$ nach der im Abschnitt 2.10 beschriebenen Methode führt auf das Matrixeigenwertproblem

$$[\mathbf{H} - E_i \mathbf{S}] \mathbf{c}_i = 0. \quad (4.5.22)$$

Um die Elemente der Matrix \mathbf{H} berechnen zu können muß man zunächst die Hauptachsen abc mit den Achsen xyz identifizieren. Diese Zuordnung ist für einen asymmetrischen Kreisel im Prinzip willkürlich, aber für einen nahezu oblaten Kreisel mit

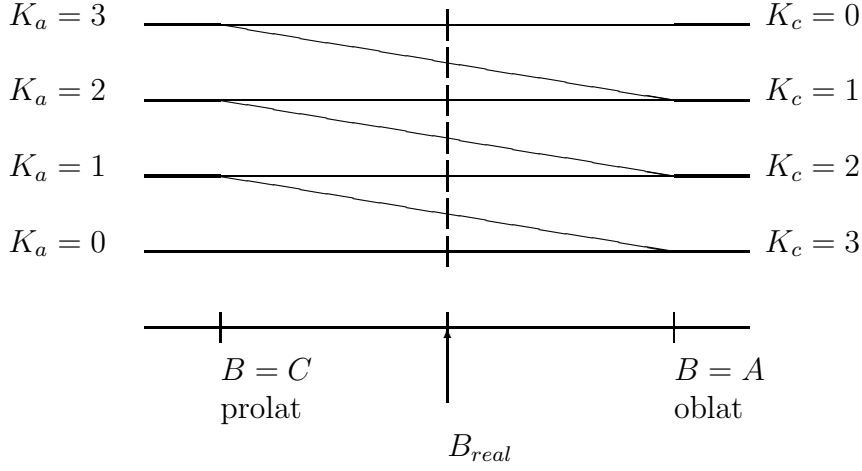


Abbildung 4.8: Korrelationsdiagramm für $J = 3$.

$I_{aa} \approx I_{bb} < I_{cc}$ wird man normalerweise die III^r -Vorschrift $abc \rightarrow xyz$ benutzen, während man für einen nahezu prolaten Kreisel mit $I_{aa} < I_{bb} \approx I_{cc}$ die I^r -Vorschrift $abc \rightarrow zxy$ benutzt.

Die nichtverschwindenden Matrixelemente von \mathbf{S} und \mathbf{H} sind:

$$S_{(J,k,m),(J',k',m')} = \langle \psi_{J,k,m} | \psi_{J',k',m'} \rangle = \langle J, k, m | J', k', m' \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{kk'} \delta_{mm'}, \quad (4.5.23)$$

$$\begin{aligned} H_{(J,k,m),(J,k,m)} &= \langle \psi_{J,k,m} | \widehat{H}_{\text{asymm}} | \psi_{J,k,m} \rangle = \langle J, k, m | \widehat{H}_{\text{asymm}} | J, k, m \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \left\{ \left(\frac{1}{I_{xx}} + \frac{1}{I_{yy}} \right) [J(J+1) - k^2] + \frac{2k^2}{I_{zz}} \right\}, \end{aligned} \quad (4.5.24)$$

$$\begin{aligned} H_{(J,k,m),(J,k\pm 2,m)} &= \langle \psi_{J,k,m} | \widehat{H}_{\text{asymm}} | \psi_{J,k\pm 2,m} \rangle \\ &= \langle J, k, m | \widehat{H}_{\text{asymm}} | J, k \pm 2, m \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{1}{I_{xx}} - \frac{1}{I_{yy}} \right) \sqrt{J(J+1) - k(k \pm 1)} \\ &\quad \times \sqrt{J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)}. \end{aligned} \quad (4.5.25)$$

Die Matrix $[\mathbf{H} - E_i \mathbf{S}]$ ist folglich diagonal in J und m , ihre Elemente hängen nicht von m ab, und sie weist Blockdiagonalstruktur auf. Für jeden Wert von J existieren $2J+1$

identische Blöcke der Dimension $2J+1$. Die Diagonalisierung kann separat für jeden Block erfolgen, und muß im feldfreien Raum nur für einen Wert von m durchgeführt werden. Damit hat jede Eigenfunktion nur Beiträge von Basisfunktionen $\psi_{J,k,m}$, die identische J - und m -Werte haben, und wir können die Quantenzahlen J und m dazu benutzen, die Eigenfunktionen zu kennzeichnen. Man sagt, daß J und m *gute Quantenzahlen* sind. Dagegen ist k keine gute Quantenzahl. Für die Eigenfunktionen gilt dementsprechend:

$$\Psi_{J,m,i}(\theta, \phi, \chi) = \sum_{k=-J}^{+J} c_k^{J,m,i} \psi_{Jkm}(\theta, \phi, \chi), \quad (4.5.26)$$

wobei der Index i die Werte $i = 1, 2, \dots, 2J+1$ annehmen kann.

Der asymmetrische Kreisel hat drei voneinander verschiedene Rotationskonstanten, A_e (Gln. (4.5.10)), B_e (Gln. (4.5.4)) und C_e (Gln. (4.5.16)), wobei $A_e > B_e > C_e$. Als Maß für die Asymmetrie dient der Asymmetrieparameter κ :

$$\kappa = \frac{2B_e - A_e - C_e}{A_e - C_e}. \quad (4.5.27)$$

Für einen prolaten Kreisel ergibt sich $\kappa = -1$, für einen oblaten Kreisel $\kappa = +1$. Wird in einem Gedankenexperiment die Rotationskonstante B_e zwischen den Grenzen von C_e und A_e (oder κ zwischen -1 und $+1$) variiert, so ergibt sich, daß jedes Energieniveau (J, M, i) des asymmetrischen Kreisels (Gln. (4.5.26)) sowohl mit einem Energieniveau $(J, K_a = |k_a|, M)$ des prolaten Kreisels auf der einen, als auch mit einem Niveau $(J, K_c = |k_c|, M)$ des oblaten Kreisels auf der anderen Seite korrespondiert. Dies kann in einem Korrelationsdiagramm (Abb. 4.8) veranschaulicht werden. Man kann zeigen, daß der starre, asymmetrische Kreisel für jeden κ -Wert $2J+1$ verschiedene Eigenenergien haben muß. Folglich können die Kurven des Korrelationsdiagramm sich nicht kreuzen (würden sich bei einem bestimmten κ -Wert zwei Kurven kreuzen, wären ja bei diesem κ -Wert nur $2J$ verschiedene Eigenenergien vorhanden) und das Diagramm muß so aussehen, wie es in der Abb. 4.8 für $J = 3$ skizziert ist. Zum Beispiel muß die kleinste Energie in der prolaten Grenze mit $K_a = 0$ in der oblaten Grenze mit $K_c = J$ korrespondieren. Genau so muß die höchste Energie in der prolaten Grenze mit $K_a = J$ und in der oblaten Grenze mit $K_c = 0$ korrespondieren. Die Korrelation wird zur Nomenklatur der Energiezustände eines asymmetrischen Kreisels herangezogen, ein bestimmtes Niveau wird bezeichnet als $J_{K_a K_c}$. Wenn man die Energien nach ihrer Größe sortiert, hat man für einen willkürlichen J -Wert die Folge $E(J_{0J}) < E(J_{1J}) < E(J_{1(J-1)}) < E(J_{2(J-1)}) < E(J_{2(J-2)}) < E(J_{3(J-2)}) < E(J_{3(J-3)}) < \dots < E(J_{(J-2)3}) < E(J_{(J-2)2}) < E(J_{(J-1)2}) < E(J_{(J-1)1}) < E(J_{J1}) < E(J_{J0})$. Stets gilt: $K_a + K_c = J$ oder $K_a +$

$K_c = J + 1$. In der älteren Literatur werden die Quantenzahlen K_a , K_c manchmal als K_{-1} , K_{+1} bezeichnet.

Kapitel 5

Die Born-Oppenheimer Näherung

Nach dem einführenden Kapitel 3 über das zweiatomige Molekül haben wir im Kapitel 4 das starre, rotierende Molekül behandelt. Insbesondere haben wir in diesem Zusammenhang das molekülfeste Koordinatensystem und die Eulerwinkel diskutiert. Wir haben eigentlich jetzt das notwendige “Werkzeug” um das rotierende und schwingende Molekül im Angriff zu nehmen. Jedoch ließ Kapitel 3 eine Frage offen: Wir haben das zweiatomige Molekül so behandelt, als bestünde es nur aus zwei Kernen. Das heißt, daß wir die Elektronen vernachlässigt haben. Auch behaupteten wir, daß wir die Kräfte zwischen den zwei Kernen mittels einer Kern-Potentialfunktion beschreiben können. Diese Potentialfunktion konnte für das zweiatomige Molekül als $V(r)$ geschrieben werden. In diesem Kapitel werden wir zeigen, daß die gewählte Beschreibung des Moleküls von einer bestimmten Näherung, *der Born-Oppenheimer Näherung*, möglich gemacht wird. Um diese Näherung behandeln zu können, müssen wir ganz von vorne anfangen und den allgemeinen Hamiltonoperator eines Moleküls herleiten.

5.1 Der Hamiltonoperator eines Moleküls

Wir betrachten ein Molekül, das sich aus N Kernen und n Elektronen zusammensetzt. Wir beschreiben den augenblicklichen Zustand des Moleküls mittels kartesischer Koordinaten in einem Koordinatensystem XYZ , das sich relativ zum Beobachter und seinem Labor nicht bewegt (ein “raumfestes” Koordinatensystem). In diesem Koordinatensystem bezeichnen wir die Koordinaten des Kerns η als (X_η, Y_η, Z_η) , η

$= 1, 2, \dots, N$; die Koordinaten eines Elektrons i werden als (x_i, y_i, z_i) , $i = 1, 2, \dots, n$, bezeichnet. Die Gesamtheit *aller* Kern-Koordinaten $(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, X_3, \dots, X_N, Y_N, Z_N)$ bezeichnen wir symbolisch mit \mathbf{R}_n , und die Gesamtheit aller Elektronen-Koordinaten wird analog mit \mathbf{r}_e bezeichnet.

Der gesamte Hamiltonoperator \widehat{H} des Moleküls kann nach den Vorschriften im Abschnitt 2.6 hergeleitet werden. Wir erhalten

$$\widehat{H} = \widehat{T}_n + \widehat{T}_e + V_{\text{Coulomb}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e), \quad (5.1.1)$$

wobei der Operator für die kinetische Energie der Kerne als

$$\widehat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\eta=1}^N \frac{1}{m_\eta} \left[\frac{\partial^2}{\partial X_\eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_\eta^2} \right] \quad (5.1.2)$$

gegeben ist (wobei m_η die Masse des Kerns η ist) und der Operator für die kinetische Energie der Elektronen als

$$\widehat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] \quad (5.1.3)$$

definiert ist, wobei m_e die Masse des Elektrons ist. Die Größe $V_{\text{Coulomb}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$ ist die gesamte potentielle Energie des Moleküls. Wir arbeiten hier in einer Näherung wo wir nur elektrostatische (Coulomb-) Beiträge zur potentiellen Energie berücksichtigen. In diesem Falle haben wir

$$\begin{aligned} V_{\text{Coulomb}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e) &= \sum_{\eta < \eta'} \frac{C_\eta C_{\eta'} e^2}{\sqrt{(X_\eta - X_{\eta'})^2 + (Y_\eta - Y_{\eta'})^2 + (Z_\eta - Z_{\eta'})^2}} \\ &+ \sum_{i < i'} \frac{e^2}{\sqrt{(x_i - x_{i'})^2 + (y_i - y_{i'})^2 + (z_i - z_{i'})^2}} \\ &- \sum_{\eta=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{C_\eta e^2}{\sqrt{(X_\eta - x_i)^2 + (Y_\eta - y_i)^2 + (Z_\eta - z_i)^2}}, \end{aligned} \quad (5.1.4)$$

mit $+C_\eta e$ als die Ladung des Kerns η und $-e$ als die Ladung jedes Elektrons. Die Summation über $\eta < \eta'$ läuft über alle Kern-Paare. Haben wir zum Beispiel drei Kerne, das heißt $\eta = 1, 2, 3$, läuft die Summe über die Werte $(\eta, \eta') = (1,2), (1,3)$, und $(2,3)$. Diese sind genau die Wertepaare (η, η') , die $\eta < \eta'$ erfüllen. Summanden mit $\eta = \eta'$ gibt es nicht, weil ein Kern nicht mit sich selbst wechselwirkt, und Summanden mit $\eta > \eta'$, zum Beispiel $(3,1)$, gibt es nicht, weil der Term mit $(\eta, \eta') = (3,1)$ dieselbe Wechselwirkung beschreibt wie der Term mit $(\eta, \eta') = (1,3)$, der schon in der Summe vorhanden ist. Die Summe über die Elektronen-Paare ($i < i'$) ist analog zu verstehen.

5.2 Die Born-Oppenheimer Näherung

Die Schrödingergleichung der räumlichen Bewegung der Teilchen ist gegeben als

$$\widehat{H}\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e) = [\widehat{T}_n + \widehat{T}_e + V_{\text{Coulomb}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)]\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e) = E_{ne}\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e), \quad (5.2.5)$$

wobei die Indizes “ ne ” andeuten, daß Energiebeiträge von *Kern- und Elektronenbewegung* mitberücksichtigt wurden.

In der Born-Oppenheimer Näherung schreibt man die Wellenfunktion $\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$ als Produkt von zwei Faktoren

$$\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e) = \psi_{\text{nuc}}(\mathbf{R}_n)\psi_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e), \quad (5.2.6)$$

wobei die Wellenfunktion der Rotation und Vibration, $\psi_{\text{nuc}}(\mathbf{R}_n)$, nur von den Kern-Koordinaten abhängt, während die Wellenfunktion der Elektronenbewegung, $\psi_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$, von den Kern- und Elektronenkoordinaten abhängt. Diese letztere Wellenfunktion wird als Lösung der *elektronischen Schrödingergleichung* ermittelt:

$$[\widehat{T}_e + V_{\text{Coulomb}}(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e)]\psi_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e) = V(\mathbf{R}_n^{(0)})\psi_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e), \quad (5.2.7)$$

die für festgehaltene Kernkoordinaten $\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_n^{(0)}$ gelöst wird, so daß die Eigenwerte $V(\mathbf{R}_n^{(0)})$ von den Kern-Koordinaten abhängen. Die traditionelle *ab initio* Theorie beschäftigt sich ausschliesslich mit der Lösung der Gleichung (5.2.7) und der Berechnung von Werten der Funktion $V(\mathbf{R}_n^{(0)})$. Diese Funktion, die entsteht, wenn Gleichung (5.2.7) für willkürliche Werte der Kern-Koordinaten $\mathbf{R}_n^{(0)}$ gelöst wird, nennt man die Born-Oppenheimer Kern-Potentialfunktion.

Wir setzen jetzt die Gleichungen (5.2.6) und (5.2.7) in die Gleichung (5.2.5) ein und erhalten

$$[\widehat{T}_n + V(\mathbf{R}_n)]\psi_{\text{nuc}}(\mathbf{R}_n)\psi_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e) = E_{ne}\psi_{\text{nuc}}(\mathbf{R}_n)\psi_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e). \quad (5.2.8)$$

In den formalen Rechnungen, die hier durchgeführt wurden, haben wir bisher keine Näherungen gemacht. Unter der Annahme, daß wir tatsächlich die elektronische Schrödingergleichung (5.2.7) für einen willkürlichen Satz von Kern-Koordinaten \mathbf{R}_n lösen können, haben wir bloß formal den Ausdruck $[\widehat{T}_e + V_{\text{Coulomb}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)]\psi_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$ durch den Ausdruck $V(\mathbf{R}_n)\psi_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$ ersetzt. In Gleichung (5.2.8) führen wir jetzt aber die folgende Näherung ein:

$$\widehat{T}_n[\psi_{\text{nuc}}(\mathbf{R}_n)\psi_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)] \approx \psi_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)[\widehat{T}_n\psi_{\text{nuc}}(\mathbf{R}_n)]. \quad (5.2.9)$$

Die Wirkung der Differentialoperatoren in $\hat{T}_n, (\frac{\partial}{\partial X_\eta}, \frac{\partial}{\partial Y_\eta}, \frac{\partial}{\partial Z_\eta})$, auf die elektronische Wellenfunktion $\psi_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$ wird also vernachlässigt.

Wenn wir Gleichung (5.2.9) in Gleichung (5.2.8) einsetzen, erhalten wir die folgende vereinfachte Schrödingergleichung

$$[\hat{T}_n + V(\mathbf{R}_n)]\psi_{\text{nuc}}(\mathbf{R}_n) = E_{ne}\psi_{\text{nuc}}(\mathbf{R}_n), \quad (5.2.10)$$

die keine Elektronenkoordinaten enthält, so daß sie formal die Bewegung von N Kernen in einem von der Potentialfunktion $V(\mathbf{R}_n)$ bestimmten Kraftfeld beschreibt. Die Eigenwerte E_{ne} von Gleichung (5.2.10) sind aber die totalen Energien mit Beiträgen der gesamten Kern- und Elektronenbewegung. Durch die in Gleichung (5.2.10) enthaltene Näherung haben wir erreicht, daß die Effekte der Elektronenbewegung ausschliesslich durch die Potentialfunktion $V(\mathbf{R}_n)$ beschrieben werden.

Physikalisch können wir die Born-Oppenheimer Näherung wie folgt interpretieren: Die Bewegung der Elektronen ist sehr viel schneller als die Bewegung der Kerne, weil die Kernmassen viel größer als die Elektronenmasse sind. Für die Elektronen sieht es also aus, als ob die Kerne unbeweglich sind, und es scheint deshalb sinnvoll anzunehmen, daß der augenblickliche Elektronenzustand nur von den Positionen der Kerne, aber nicht von ihren Geschwindigkeiten abhängt. Man geht folglich davon aus, daß sich für jede augenblickliche Kerngeometrie \mathbf{R}_n ein sogenannter *quasi-stationärer* Elektronenzustand einstellt, der durch die Wellenfunktion $\psi_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$ definiert wird. Diese Wellenfunktion beschreibt formal eine Situation, bei welcher die Kerne in der von \mathbf{R}_n definierten Geometrie “festgenagelt” sind, und die Elektronen bewegen sich im Coulomb-Feld der unbeweglichen Kerne (und im Coulomb-Feld der anderen Elektronen). Der Beitrag der Elektronen zur Gesamtenergie kann dann in dieser Näherung als die Energie des quasi-stationären Zustandes angesehen werden, und diese Energie ist genau $V_e(\mathbf{R}_n)$. Hierdurch entsteht dann die vereinfachte Schrödingergleichung (5.2.10).

Wir haben jetzt gezeigt, wie wir durch die Born-Oppenheimer Näherung die Bewegung der Elektronen separieren können. In diesem Buch beschäftigen wir uns mit der Lösung der “Kerngleichung” Gln. (5.2.10). Wir nehmen an, daß die Potentialfunktion $V(\mathbf{R}_n)$ bekannt ist.

Kapitel 6

Die Eckartbedingungen

6.1 Bewegungsformen

Im Kapitel 3 behandelten wir das zweiatomige Molekül in einer ersten, groben Näherung. Unsere theoretische Beschreibung basierte auf der Idee, daß die Kerne des Moleküls die folgenden Bewegungen ausführen:

- Translation, das heißt eine einheitliche Bewegung aller Kerne durch den Raum, wobei die Kerne alle dieselbe Geschwindigkeit haben.
- Rotation, das heißt eine einheitliche Drehung aller Kerne im Raum.
- Schwingung, das heißt eine Bewegung, wodurch die relativen Positionen der Kerne sich ändern.

Für das zweiatomige Molekül fanden wir, daß wir die Translation völlig unabhängig von den anderen Bewegungsformen behandeln konnten. Wir sagen, daß wir Translation von Rotation und Schwingung *separieren* können. Wie in Kapitel 3 erwähnt, interessieren wir uns in der Spektroskopie fast ausschließlich für die Rotations-Schwingungs-Energien. Für ein zweiatomiges Molekül ist es unmittelbar einsichtig, daß die Koordinate r (der Kernabstand) die Schwingung beschreibt, während die Winkel θ und ϕ (die die augenblickliche Richtung der Verbindungslinie zwischen den beiden Kernen definieren) die Rotation beschreiben. Damit haben Rotation und Schwingung natürliche Definitionen. Für ein mehratomiges Molekül ist dieses leider

nicht der Fall. Wir erwarten, daß das mehratomige Molekül auch Translations-, Rotations- und Schwingungsbewegungen ausführt, und daß wir die Translation von den übrigen Bewegungsformen separieren können. Wir müssen uns jedoch zunächst überlegen, was wir bei einem mehratomigen Molekül unter Rotation und Schwingung verstehen wollen.

Im Kapitel 5 benutzten wir als Kernkoordinaten die kartesischen Koordinaten der einzelnen Kerne in einem raumfesten Koordinatensystem XYZ . Diese Koordinaten spiegeln offensichtlich nicht wieder, daß das Molekül Translations-, Rotations- und Schwingungsbewegungen ausführt und sind deshalb für unsere Anwendungen nicht sinnvoll. Wir müssen andere Koordinaten definieren, die [wie die Koordinaten $(X_0, Y_0, Z_0, r, \theta, \phi)$ (siehe Abschnitt 3.1) für das zweiatomige Molekül] in Translationskoordinaten, Rotationskoordinaten und Schwingungskoordinaten aufgeteilt werden können. Um solche Koordinaten definieren zu können, wählen wir die folgende Strategie:

- Wir beschreiben die Translation durch Massenschwerpunktskoordinaten (X_0, Y_0, Z_0) , wobei zum Beispiel

$$X_0 = \frac{1}{M} \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} X_{\eta} \quad (6.1.1)$$

ist. Die Größen M , m_{η} und X_{η} sind im Abschnitt 4.1 definiert.

- Wir vereinbaren eine Vorschrift, nach der wir ein molekülfestes Koordinatensystem xyz an dem Molekül befestigen können. Mit Hilfe dieser Vorschrift können wir, wenn wir die Positionen der Kerne im Raum kennen, die Richtungen der molekülfesten Achsen bestimmen. Das xyz -Koordinatensystem hat seinen Ursprungspunkt im Massenschwerpunkt, der die raumfesten Koordinaten (X_0, Y_0, Z_0) hat. Das molekülfeste Koordinatensystem xyz definiert drei Eulerwinkel (θ, ϕ, χ) (Abb. 4.1), die wir als Rotationskoordinaten benutzen können. Die Bewegung des molekülfesten Koordinatensystems ist dann - definitionsgemäß - die Rotation. Für ein lineares Molekül gibt es hier Schwierigkeiten, weil wir für ein solches Molekül nach den Überlegungen im Abschnitt 4.5.1 nur die zwei Eulerwinkel θ und ϕ definieren können. Lineare Moleküle müssen deshalb gesondert behandelt werden. Wir werden in einem späteren Abschnitt auf die besonderen Probleme des linearen Moleküls eingehen.
- Schwingung kann allgemein als eine Auslenkung des Moleküls aus der Gleichgewichtsstruktur betrachtet werden. Diese Gleichgewichtsstruktur muß der Rotation des Moleküls folgen und muß folglich fest mit dem molekülfesten

Koordinatensystem verbunden sein. Wenn wir also durch die oben erwähnte Vorschrift ein molekülfestes Koordinatensystem gewählt haben, können wir die Lage der Gleichgewichtsstruktur bestimmen, und die augenblickliche Auslenkungen der Kerne aus dieser Gleichgewichtsstruktur können dann ermittelt werden. Koordinaten, die diese Auslenkungen messen, können dann als Schwingungskordinaten benutzt werden.

Die zentrale Frage ist jetzt, welche Vorschrift wir wählen sollen, um das molekülfeste Koordinatensystem für eine willkürliche Kerngeometrie festlegen zu können. Für ein Wassermolekül H_2O mit zwei Wasserstoffkernen, numeriert 1 und 2, und einem Sauerstoffkern mit Nummer 3 könnten wir zum Beispiel verlangen, daß die molekülfesten y - und z -Achsen in der Molekülebene (die Ebene, die von den drei Kernen definiert wird) liegen und daß die y -Achse immer parallel zur Verbindungslinie zwischen dem H-Kern 1 und dem O-Kern ist. Oder wir könnten verlangen, daß die molekülfesten y - und z -Achsen in der Molekülebene liegen und daß die y -Achse immer parallel zur Winkelhalbierungslinie des H-O-H Winkels ist. Oder wir könnten verlangen, daß die xyz -Achsen zu jeder Zeit ein Hauptachsensystem (Abschnitt 4.3) bilden. Und so weiter. Es gibt unendlich viele Möglichkeiten, das molekülfeste Koordinatensystem zu definieren. Nicht alle Möglichkeiten sind jedoch gleichermaßen sinnvoll. In der theoretischen Spektroskopie versucht man, die Definition des molekülfesten Koordinatensystems so zu wählen, daß diese Wahl zu einem molekularen Hamiltonoperator führt, dessen Eigenwerte und Eigenfunktionen möglichst einfach ermittelt werden können. Man versucht also, durch die Koordinatenwahl das Schrödingerproblem der Rotation und Schwingung zu vereinfachen. Wir erörtern im nächsten Abschnitt die Überlegungen, die zur Wahl des molekülfesten Koordinatensystems führen.

6.2 Der Wunschtraum des Spektroskopikers

Wir haben mehrmals gesehen, daß sich die Schrödingergleichung eines Systems einfacher lösen läßt, wenn wir verschiedene Bewegungsformen dieses Systems *separieren* können. Im Abschnitt 3.4 führten wir für das zweiatomige Molekül die Näherung ein, daß wir das rotierende Molekül als starr ansahen. In dieser Näherung lassen sich Rotation und Schwingung separieren, so daß wir den gesamten Hamiltonoperator für Schwingung und Rotation, $\widehat{H}_{\text{rot-vib}}^{(0)}$ nach Gln. (3.5.2) schreiben können:

$$\widehat{H}_{\text{rot-vib}}^{(0)} = \widehat{H}_{\text{vib}}^{(0)} + \widehat{H}_{\text{rot}}^{(0)}. \quad (6.2.1)$$

Dieser Hamiltonoperator setzt sich aus zwei Beiträgen, $\widehat{H}_{\text{vib}}^{(0)}$ und $\widehat{H}_{\text{rot}}^{(0)}$, zusammen, wobei $\widehat{H}_{\text{vib}}^{(0)}$ nur von den Schwingungskoodinaten des Moleküls abhängt und $\widehat{H}_{\text{rot}}^{(0)}$ nur von den Rotationskoordinaten abhängt. Diese beiden Beiträge können nach der im Abschnitt 2.11 geschilderten Theorie behandelt werden, indem man ihre Schrödingergleichungen unabhängig voneinander löst. Die Gesamtenergien können dann als Summen der Teilenergien erhalten werden, und die Gesamtwellenfunktionen können als Produkte der Teilwellenfunktionen erhalten werden.

Der Spektroskopiker wünscht sich, daß der wirkliche Hamiltonoperator für Rotation und Schwingung in der Form der Gln. (6.2.1) geschrieben werden könnte, so daß man die Schrödingerprobleme der Rotation und der Schwingung unabhängig voneinander lösen könnte und dann die Gesamtenergie als Summe einer Rotationsenergie und einer Schwingungsenergie berechnen könnte. Dieser Wunschtraum muß notwendigerweise ein Wunschtraum bleiben. Wir haben nämlich bereits für das zweiatomige Molekül (Abschnitt 3.4) diskutiert, daß die Rotationsenergien eines Moleküls immer von seinen augenblicklichen linearen Ausmaßen, und dadurch von seinen Schwingungskoodinaten, abhängen werden. Eine exakte Separation von Rotation und Schwingung ist folglich nicht möglich. Man kann aber versuchen, die Rotations- und Schwingungskoodinaten so zu definieren, daß der höchstmögliche Grad von Separation erreicht wird. Das heißt, man schreibt den *exakten* Hamiltonoperator der Rotation und Schwingung in der folgenden Form:

$$\widehat{H}_{\text{rot-vib}} = \widehat{H}_{\text{vib}}^{(0)} + \widehat{H}_{\text{rot}}^{(0)} + \widehat{H}_{\text{Rest}}. \quad (6.2.2)$$

Wir haben hier die Abweichung des wirklichen Hamiltonoperators $\widehat{H}_{\text{rot-vib}}$ von dem angenäherten, separierbaren Hamiltonoperator $\widehat{H}_{\text{rot-vib}}^{(0)}$

$$\widehat{H}_{\text{rot-vib}}^{(0)} = \widehat{H}_{\text{vib}}^{(0)} + \widehat{H}_{\text{rot}}^{(0)} \quad (6.2.3)$$

als $\widehat{H}_{\text{Rest}}$ bezeichnet. Die Idee ist nun, die Rotations- und Schwingungskoodinaten so zu wählen, daß die Wirkung von $\widehat{H}_{\text{Rest}}$ auf die Energieniveaus möglichst klein wird. Dann kann man in einer ersten groben Näherung $\widehat{H}_{\text{Rest}}$ vernachlässigen. Diese Näherung wird normalerweise nicht zufriedenstellend sein, und in der Praxis wird man $\widehat{H}_{\text{Rest}}$ als eine Störung (siehe Abschnitt 2.12) behandeln. Die Störungstheorie kann genau dann erfolgreich eingesetzt werden, wenn die Wirkung von $\widehat{H}_{\text{Rest}}$ auf die Energieniveaus klein ist, also wenn, in einer vernünftigen Näherung, $\widehat{H}_{\text{rot-vib}}$ in einen Rotationsteil und einen Schwingungsteil separierbar ist.

6.3 Die Eckartbedingungen

Wir müssen uns jetzt überlegen, wie wir die Kernkoordinaten definieren können, so daß der Hamiltonoperator $\widehat{H}_{\text{rot-vib}}$ in der bestmöglichen Näherung separierbar wird. Die Definition der Koordinaten ist hauptsächlich durch die Wahl des molekülfesten Koordinatensystems bestimmt. Wir haben das folgende Problem: Stellen wir uns einen Augenblick vor, daß wir ein Molekül fotografieren könnten. Auf dem Bild würden wir die Kerne als Punkte sehen, und wir könnten im Prinzip ihre kartesischen, raumfesten Koordinaten (X_η, Y_η, Z_η) bestimmen. Wir können jedoch nicht unmittelbar sagen, wie weit das Molekül aus seiner Gleichgewichtsstruktur ausgelenkt ist, und wir haben keine Möglichkeit, die Eulerwinkel θ , ϕ , und χ auf dem Bild direkt abzulesen. Wir brauchen eine mathematische Vorschrift, wodurch wir das molekülfeste Koordinatensystem relativ zu den augenblicklichen Kernpositionen festlegen können.

Stellen wir uns zunächst vor, daß wir in irgendwelcher Weise das molekülfeste Koordinatensystem bereits gewählt haben. Wir definieren die folgenden Spaltenvektoren:

$$\mathbf{r}_\eta = \begin{Bmatrix} x_\eta \\ y_\eta \\ z_\eta \end{Bmatrix}, \quad \mathbf{R}_\eta = \begin{Bmatrix} X_\eta \\ Y_\eta \\ Z_\eta \end{Bmatrix}, \quad \text{und} \quad \mathbf{R}_0 = \begin{Bmatrix} X_0 \\ Y_0 \\ Z_0 \end{Bmatrix} \quad (6.3.1)$$

wobei (x_η, y_η, z_η) die Koordinaten des Kerns η im *molekülfesten* Koordinatensystem sind. (X_η, Y_η, Z_η) sind die raumfesten Koordinaten des Kerns η , und (X_0, Y_0, Z_0) sind die Massenschwerpunktskoordinaten (Gln. (6.1.1)).

Das raumfeste Koordinatensystem kann durch Translation und durch Rotationen, die durch die Eulerwinkel festgelegt werden (siehe Abschnitt 4.1), zur Deckung mit dem molekülfesten Koordinatensystem gebracht werden. Folglich haben wir

$$\mathbf{r}_\eta = \mathbf{S}(\theta, \phi, \chi) \{\mathbf{R}_\eta - \mathbf{R}_0\}, \quad (6.3.2)$$

wobei $\mathbf{S}(\theta, \phi, \chi)$ eine 3×3 Matrix ist:

$$\mathbf{S}(\theta, \phi, \chi) = \begin{Bmatrix} S_{xX}(\theta, \phi, \chi) & S_{xY}(\theta, \phi, \chi) & S_{xZ}(\theta, \phi, \chi) \\ S_{yX}(\theta, \phi, \chi) & S_{yY}(\theta, \phi, \chi) & S_{yZ}(\theta, \phi, \chi) \\ S_{zX}(\theta, \phi, \chi) & S_{zY}(\theta, \phi, \chi) & S_{zZ}(\theta, \phi, \chi) \end{Bmatrix}. \quad (6.3.3)$$

Diese Matrix führt die Transformation zwischen den beiden Koordinatensystemen

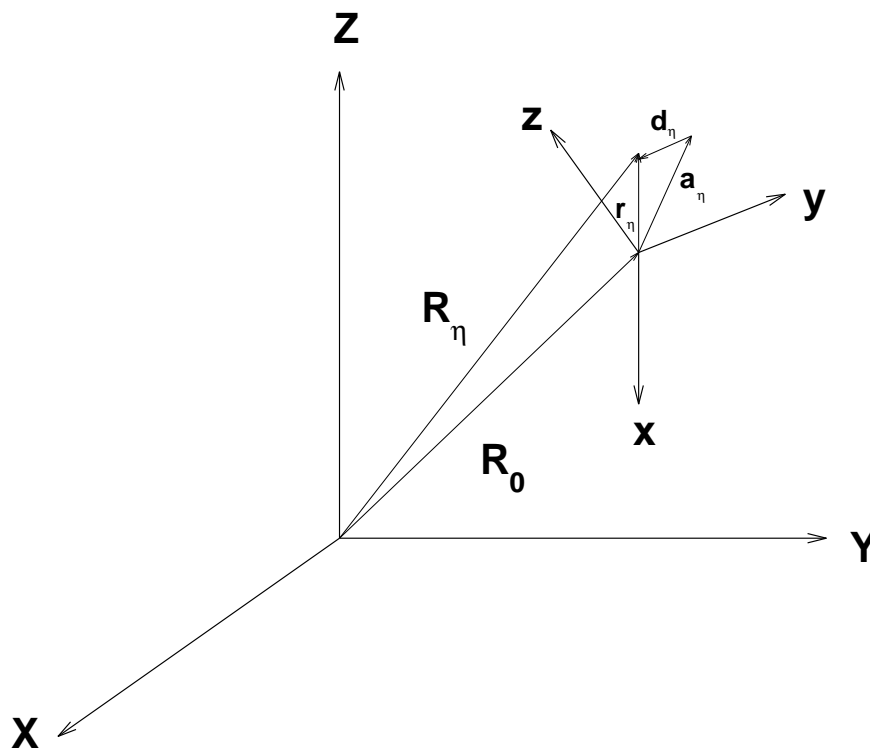


Abbildung 6.1: Das raumfeste Koordinatensystem XYZ , das molekülfeste Koordinatensystem xyz und die Vektoren \mathbf{R}_0 , \mathbf{R}_η , \mathbf{r}_η , \mathbf{a}_η und \mathbf{d}_η .

aus, und ihre Elemente hängen in relativ einfacher Weise von den Eulerwinkeln ab:

$$\begin{aligned}
 S_{xX}(\theta, \phi, \chi) &= \cos \theta \cos \phi \cos \chi - \sin \phi \sin \chi \\
 S_{yX}(\theta, \phi, \chi) &= -\cos \theta \cos \phi \sin \chi - \sin \phi \cos \chi \\
 S_{zX}(\theta, \phi, \chi) &= \sin \theta \cos \phi \\
 S_{xY}(\theta, \phi, \chi) &= \cos \theta \sin \phi \cos \chi + \cos \phi \sin \chi \\
 S_{yY}(\theta, \phi, \chi) &= -\cos \theta \sin \phi \sin \chi + \cos \phi \cos \chi \\
 S_{zY}(\theta, \phi, \chi) &= \sin \theta \sin \phi \\
 S_{xZ}(\theta, \phi, \chi) &= -\sin \theta \cos \chi \\
 S_{yZ}(\theta, \phi, \chi) &= \sin \theta \cos \chi \\
 S_{zZ}(\theta, \phi, \chi) &= \cos \theta.
 \end{aligned} \tag{6.3.4}$$

Stellen wir uns einen Augenblick die Situation vor, daß das Molekül keine Schwingungsbewegung, sondern nur eine Rotationsbewegung ausführt. Wir haben

dann das im Kapitel 4 beschriebene starre, rotierende Molekül. Im diesem Falle sind die Kernkoordinaten im molekülfesten Koordinatensystem konstant und bestimmt von der Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls. Wir sagen: wenn das Molekül sich in der Gleichgewichtsgeometrie befindet, haben die Kerne die konstanten Positionsvektoren \mathbf{a}_η , $\eta = 1, 2, \dots, N$, wobei die Koordinaten dieser Vektoren im molekülfesten Koordinatensystem wie im Abschnitt 4.2 gegeben sind:

$$\mathbf{a}_\eta = \begin{Bmatrix} a_{\eta,x} \\ a_{\eta,y} \\ a_{\eta,z} \end{Bmatrix}. \quad (6.3.5)$$

Das wirkliche Molekül führt jedoch auch Schwingungsbewegungen aus, und folglich sind die augenblicklichen Kernkoordinaten (x_η, y_η, z_η) nicht immer gleich den Gleichgewichtskoordinaten $(a_{\eta,x}, a_{\eta,y}, a_{\eta,z})$. Wir definieren die augenblickliche *Schwingungsauslenkung* von der Gleichgewichtsgeometrie durch die Spaltenvektoren

$$\mathbf{d}_\eta = \begin{Bmatrix} d_{\eta x} \\ d_{\eta y} \\ d_{\eta z} \end{Bmatrix} = \mathbf{r}_\eta - \mathbf{a}_\eta, \quad \eta = 1, 2, \dots, N. \quad (6.3.6)$$

Der Zusammenhang zwischen den Vektoren \mathbf{R}_0 , \mathbf{R}_η , \mathbf{r}_η , \mathbf{d}_η und \mathbf{a}_η ist in den Abbildungen 6.1 und 6.2 dargestellt. Die Vektorkomponenten $d_{\eta,x}$, $d_{\eta,y}$ und $d_{\eta,z}$, $\eta = 1, 2, \dots, N$, können als Schwingungskordinaten benutzt werden. Jedoch kann es für ein Molekül mit einer nicht-linearen Gleichgewichtsgeometrie nur $3N - 6$ Schwingungskordinaten geben. Wir benötigen ja insgesamt $3N$ Koordinaten, um die N Kerne zu beschreiben, und wenn wir bereits drei Koordinaten (X_0, Y_0, Z_0) (Gln. (6.1.1)) eingeführt haben um die Position des Massenschwerpunktes zu beschreiben und drei Eulerwinkel (θ, ϕ, χ) als Rotationskoordinaten definiert haben, sind offensichtlich nur $3N - 6$ Schwingungskordinaten übrig. Folglich können die $3N$ Komponenten der \mathbf{d}_η -Vektoren nicht alle unabhängig sein. Sechs von diesen Komponenten sind überflüssig (redundant), und deshalb muß es 6 Gleichungen geben, die alle $3N$ Komponenten verbinden. Dann kann man nämlich aus diesen 6 Gleichungen die letzten 6 Komponenten bestimmen, wenn man $3N - 6$ von ihnen festgelegt hat. Wir kennen bereits drei dieser Gleichungen. Wir fordern, daß das molekülfeste Koordinatensystem seinen Ursprungspunkt im Massenschwerpunkt der Kerne haben soll (Abschnitt 6.1). Dieses muß für eine willkürliche Geometrie des Moleküls erfüllt sein, so daß

$$\sum_{\eta=1}^N m_\eta \mathbf{r}_\eta = \mathbf{O}, \quad (6.3.7)$$

wobei \mathbf{O} einen Spaltenvektor mit drei Nullelementen ist. Die Bedingung muß auch in der Gleichgewichtsgeometrie erfüllt sein, so daß

$$\sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{a}_{\eta} = \mathbf{O}. \quad (6.3.8)$$

Die beiden Gleichungen (6.3.7) und (6.3.8) liefern

$$\sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{d}_{\eta} = \mathbf{O}. \quad (6.3.9)$$

Die Gleichung (6.3.9) enthält drei Komponenten. Wir haben also nun drei Gleichungen, die die $3N$ Komponenten der Vektoren \mathbf{d}_{η} verbinden. Wir müssen drei zusätzliche Gleichungen wählen, und damit wir die in der Spektroskopie übliche Wahl dieser Gleichungen, die sogenannten *Eckartbedingungen* verstehen, betrachten wir zunächst die *klassische* kinetische Energie T der molekularen Rotation und Schwingung. Um T ausdrücken zu können, müssen wir erst die Geschwindigkeit eines Kerns η relativ zum raumfesten Koordinatensystem bestimmen. Diese Geschwindigkeit ist gegeben als

$$\frac{d\mathbf{R}_{\eta}}{dt} = \frac{d\mathbf{R}_0}{dt} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\eta} + \frac{d\mathbf{r}_{\eta}}{dt} \quad (6.3.10)$$

Die beiden ersten Terme auf der rechten Seite dieser Gleichung beschreiben die Geschwindigkeitsbeiträge von Translation und Rotation; sie sind identisch mit den in Gln. (4.2.9) gegebenen Ausdrücken für das starre, rotierende Molekül. Da wir jetzt ein nicht-starres Molekül betrachten, muß der Ausdruck für die Geschwindigkeit um noch einen Term,

$$\dot{\mathbf{r}}_{\eta} = \left\{ \begin{array}{c} \frac{dx_{\eta}}{dt} \\ \frac{dy_{\eta}}{dt} \\ \frac{dz_{\eta}}{dt} \end{array} \right\}, \quad (6.3.11)$$

erweitert werden. Dieser Term stellt die Geschwindigkeit des Kerns η im molekulfesten Koordinatensystem dar und beschreibt den *Schwingungsbeitrag* zur Geschwindigkeit. Mit Gln. (6.3.11) können wir die klassische kinetische Energie des Moleküls berechnen:

$$2T = \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\eta}) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\eta}) + \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \dot{\mathbf{r}}_{\eta} \cdot \dot{\mathbf{r}}_{\eta} + 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{r}_{\eta} \times \dot{\mathbf{r}}_{\eta}, \quad (6.3.12)$$

wobei $\dot{\mathbf{r}}_{\eta} = d\mathbf{r}_{\eta}/dt$ ist und wir die Translationsenergie

$$2T_{\text{trans}} = \left(\sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \right) \left(\frac{d\mathbf{R}_0}{dt} \right)^2 \quad (6.3.13)$$

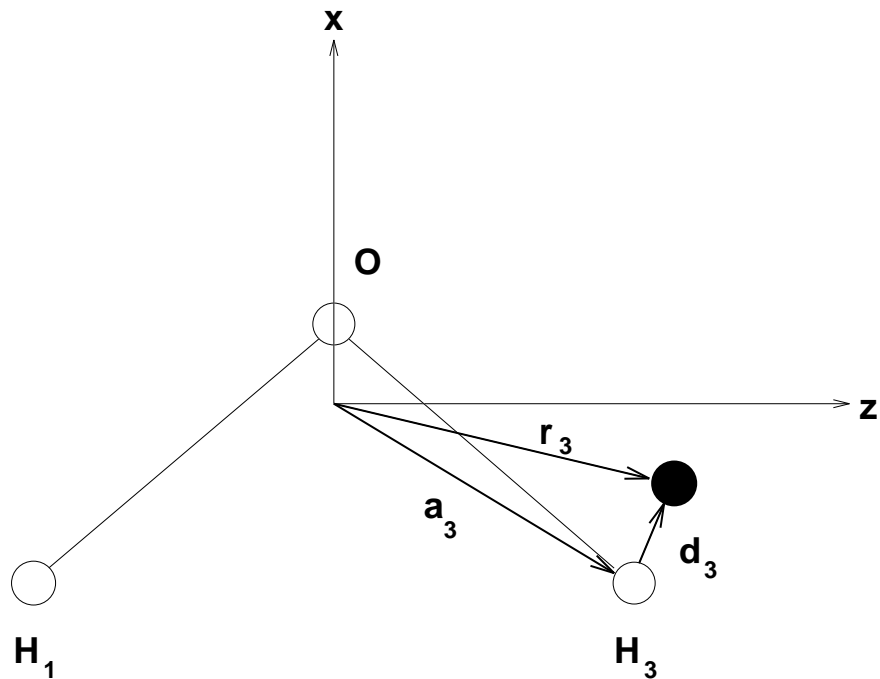


Abbildung 6.2: Der Zusammenhang zwischen den Vektoren \mathbf{r}_η , \mathbf{a}_η und \mathbf{d}_η . Die leeren Kreise stellen die Gleichgewichtspositionen der Kerne dar; der gefüllte Kreis ist die augenblickliche Position eines H-Kerns.

weggelassen haben. Der Vektor $\boldsymbol{\omega}$ beschreibt die Geschwindigkeiten der Basisvektoren des molekülfesten Koordinatensystems (siehe Gln. (4.2.8)). Bei der Herleitung der Gln. (6.3.12) benutzen wir, daß $\sum_{\eta=1}^N m_\eta \mathbf{r}_\eta = \mathbf{O}$ und $\sum_{\eta=1}^N m_\eta \dot{\mathbf{r}}_\eta = \mathbf{O}$.

Die klassische kinetische Energie in Gln. (6.3.12) setzt sich aus drei Beiträgen zusammen. Der erste Term,

$$T_{\text{rot(vib)}} = \frac{1}{2} \sum_{\eta=1}^N m_\eta (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_\eta) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_\eta), \quad (6.3.14)$$

enthält die Rotationsgeschwindigkeiten (im Vektor $\boldsymbol{\omega}$) und ist folglich die Rotationsenergie. Wie wir bereits für das zweiatomige Molekül beobachtet haben, hängt dieser Term nicht nur von den Rotationskoordinaten ab, sondern auch von den Schwingungskoordinaten (im Vektor \mathbf{r}_η). Diese *Rotations-Schwingungswechselwirkung* ist von fundamentaler Natur. Sie drückt die Tatsache aus, daß die Rotationsenergie eines Moleküls, das mit gegebenen Winkelgeschwindigkeiten rotiert, von den augenblicklichen linearen Ausmaßen des Moleküls (und deshalb von den Schwingungs-

ordinaten) abhängen muß. Wir sehen jedoch, daß der Term $T_{\text{rot(vib)}}$ keine Schwingungsgeschwindigkeiten enthält.

Der zweite Term der Gln. (6.3.12),

$$T_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \dot{\mathbf{r}}_{\eta} \cdot \dot{\mathbf{r}}_{\eta}, \quad (6.3.15)$$

enthält nur Schwingungsgeschwindigkeiten und stellt folglich die kinetische Energie der Schwingungsbewegung dar. Dieser Term hängt nicht von den Rotationskoordinaten ab.

Der dritte Term auf der rechten Seite der Gln. (6.3.12),

$$T_{\text{rot-vib}} = \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{r}_{\eta} \times \dot{\mathbf{r}}_{\eta} \quad (6.3.16)$$

enthält sowohl Rotationsgeschwindigkeiten als Schwingungsgeschwindigkeiten und ist folglich der wichtigste Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungsterm. Dieser Term wird *Coriolis-Wechselwirkungsterm* genannt. Um den Wunschtraum des Spektroskopikers optimal erfüllen zu können, möchten wir die Koordinaten so definieren, daß dieser Term exakt Null wird. Das würde heißen:

$$\sum_{i=1}^N m_{\eta} \mathbf{r}_{\eta} \times \dot{\mathbf{r}}_{\eta} = \mathbf{O}. \quad (6.3.17)$$

Gleichung (6.3.17) besagt: wenn wir erreichen möchten, daß der Coriolis-Wechselwirkungsterm exakt Null wird, müssen wir ein molekülfestes Koordinatensystem finden, in welchem der klassische Drehimpuls des Moleküls immer Null ist. Der klassische Drehimpuls des Moleküls, gemessen relativ zu den molekülfesten Achsen, ist nämlich:

$$\mathbf{J}_{\text{mf}} = \sum_{i=1}^N m_{\eta} \mathbf{r}_{\eta} \times \dot{\mathbf{r}}_{\eta}. \quad (6.3.18)$$

Es stellt sich heraus, daß man nicht im allgemeinen ein solches molekülfestes Koordinatensystem definieren kann. Wir können also nicht das molekülfeste Koordinatensystem so wählen, daß Gln. (6.3.17) immer erfüllt ist. Wir können nur erreichen, daß der Coriolis-Wechselwirkungsterm minimiert wird. Dieser Term wird minimal, wenn die *Eckart-Bedingungen*

$$\sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{a}_{\eta} \times \mathbf{d}_{\eta} = \mathbf{O} \quad (6.3.19)$$

erfüllt sind. Man kann einfach zeigen: wenn Gln. (6.3.19) erfüllt ist, erhalten wir klassisch

$$\sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{r}_{\eta} \times \dot{\mathbf{r}}_{\eta} = \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{d}_{\eta} \times \dot{\mathbf{d}}_{\eta}. \quad (6.3.20)$$

Der Coriolis-Wechselwirkungsterm verschwindet dann in der Gleichgewichtsstruktur, wenn alle $\mathbf{d}_{\eta} = \mathbf{O}$ sind. Wir nehmen an, daß die Auslenkungen der Schwingungsbewegung im Vergleich zu den linearen Ausmaßen des Moleküls klein sind. Das Molekül entfernt sich also nie sehr weit von seiner Gleichgewichtsgeometrie. Folglich können wir davon ausgehen: wenn die Eckartbedingungen erfüllt sind, ist der Drehimpuls des Moleküls im molekülfesten Koordinatensystem immer klein. Dann wird der Coriolis-Wechselwirkungsterm immer klein sein, und wir erreichen den höchstmöglichen Grad der Separation von Rotation und Schwingung.

Wenn wir die Gleichungen (6.3.2) und (6.3.6) in Gln. (6.3.19) einsetzen, erhalten wir

$$\sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{a}_{\eta} \times [\mathbf{S}(\theta, \phi, \chi) \{\mathbf{R}_{\eta} - \mathbf{R}_0\}] = \mathbf{O}. \quad (6.3.21)$$

Im einem gegebenen Augenblick können wir im Prinzip die kartesischen, raumfesten Koordinaten der Kerne messen. Diese Koordinaten sind in den Vektoren \mathbf{R}_{η} enthalten. Wir können dann Gln. (6.1.1) benutzen, um \mathbf{R}_0 zu bestimmen. Nehmen wir an, daß wir die konstanten Vektoren \mathbf{a}_{η} kennen, dann liefert Gln. (6.3.21) drei Gleichungen in den drei Unbekannten θ , ϕ und χ . Wir können nun die drei Gleichungen lösen und dadurch die Eulerwinkel bestimmen. Wenn wir die Eulerwinkel kennen, können wir die Orientierung der molekülfesten Achsen relativ zu den Kernpositionen bestimmen. Die Gleichgewichtspositionen der Kerne, gegeben durch die Vektoren \mathbf{a}_{η} , sind dann auch festgelegt, und wir können schließlich die Schwingungsauslenkungen \mathbf{d}_{η} nach Gln. (6.3.6) bestimmen.

Der Term $T_{\text{rot(vib)}}$ (Gln. (6.3.14)) läßt sich nach Gln. (4.2.23) als

$$\sum_{\eta=1}^N m_{\eta} (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\eta}) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_{\eta}) = \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} \quad (6.3.22)$$

schreiben. Die Elemente der symmetrischen 3×3 Matrix \mathbf{I} sind die *augenblicklichen* Trägheitsmomente und Trägheitsprodukte

$$I_{xx} = \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} (x_{\eta}^2 + z_{\eta}^2),$$

$$I_{yy} = \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} (x_{\eta}^2 + z_{\eta}^2),$$

$$\begin{aligned}
I_{zz} &= \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} (x_{\eta}^2 + y_{\eta}^2), \\
I_{xy} &= I_{yx} = - \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} x_{\eta} y_{\eta}, \\
I_{xz} &= I_{zx} = - \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} x_{\eta} z_{\eta}, \\
I_{yz} &= I_{zy} = - \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} y_{\eta} z_{\eta}.
\end{aligned} \tag{6.3.23}$$

Diese Gleichungen sehen aus wie Gln. (4.2.17) und (4.2.18). Die Trägheitsmomente und -Produkte in der Gln. (6.3.23) sind allerdings keine Konstanten. Sie hängen von den augenblicklichen Werten der Schwingungskordinaten ab. Wenn das Molekül in seiner Gleichgewichtsgeometrie ist (das heißt, wenn alle $\mathbf{r}_{\eta} = \mathbf{a}_{\eta}$ sind) haben wir $\mathbf{I} = \mathbf{I}_e$. Die Elemente der Matrix \mathbf{I}_e hängen nur von den Komponenten der Vektoren \mathbf{a}_{η} ab. Die Vektoren \mathbf{a}_{η} müssen so gewählt werden, daß die dadurch beschriebene Gleichgewichtsgeometrie dem Minimum der Potentialfunktion entspricht. Wir können aber die Orientierung der molekülfesten Achsen relativ zu den Vektoren \mathbf{a}_{η} frei wählen. Dadurch ändern sich die relativen Positionen der Kerne nicht. Wir wählen die Orientierung der molekülfesten Achsen relativ zu den Vektoren \mathbf{a}_{η} so, daß das molekülfeste Koordinatensystem im Gleichgewicht ein *Hauptachsensystem* wird. Für das Molekül in der Gleichgewichtsgeometrie gilt dann

$$\boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I}_e \boldsymbol{\omega} = I_{e,aa} \omega_a^2 + I_{e,bb} \omega_b^2 + I_{e,cc} \omega_c^2, \tag{6.3.24}$$

wobei abc die Hauptträgheitsachsen sind.

Wenn das molekülfeste Koordinatensystem so gewählt ist, daß die Eckartbedingungen erfüllt sind, ist die klassische kinetische Energie der Rotation und Schwingung gegeben als:

$$T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} + \frac{1}{2} \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \dot{\mathbf{d}}_{\eta} \cdot \dot{\mathbf{d}}_{\eta} + \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{d}_{\eta} \times \dot{\mathbf{d}}_{\eta}. \tag{6.3.25}$$

Wir haben hier benutzt, daß $\dot{\mathbf{r}}_{\eta} = \dot{\mathbf{d}}_{\eta}$ ist, weil die beiden Vektoren \mathbf{r}_{η} und \mathbf{d}_{η} sich nur durch den konstanten Vektor \mathbf{a}_{η} unterscheiden (Gln. (6.3.6)).

Kapitel 7

Die Schwingung

Im Kapitel 3 sahen wir, daß wir in einer groben Näherung die Schwingung eines zweiatomigen Moleküls mittels eines harmonischen Oszillators behandeln können. In dieser Näherung läßt sich die Schrödingergleichung der Schwingung exakt lösen. Wir werden in diesem Kapitel zunächst eine analoge, grobe Näherung für die Schwingungsbewegung eines mehratomigen Moleküls diskutieren.

7.1 Die kinetische Energie

Die mit der Molekülschwingung verbundene klassische kinetische Energie T_{vib} ist durch den zweiten Term auf der rechten Seite der Gln. (6.3.25) gegeben:

$$T_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \dot{\mathbf{d}}_{\eta} \cdot \dot{\mathbf{d}}_{\eta} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{d}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{d}}. \quad (7.1.1)$$

Der Spaltenvektor

$$\mathbf{d} = \begin{pmatrix} d_{1,x} \\ d_{1,y} \\ d_{1,z} \\ d_{2,x} \\ d_{2,y} \\ d_{2,z} \\ \vdots \\ d_{N,x} \\ d_{N,y} \\ d_{N,z} \end{pmatrix} \quad (7.1.2)$$

enthält die $3N$ molekülfesten Koordinaten der \mathbf{d}_η -Vektoren. \mathbf{M} ist die Diagonalmatrix der Atommassen:

$$\begin{aligned} M_{11} &= M_{22} = M_{33} = m_1, \\ M_{44} &= M_{55} = M_{66} = m_2, \\ M_{77} &= M_{88} = M_{99} = m_3, \\ &\vdots \end{aligned} \quad (7.1.3)$$

wobei $M_{ij} = 0$ ist, wenn $i \neq j$ ist. Die Matrix \mathbf{M} hat $3N$ Zeilen und $3N$ Spalten.

7.2 Die potentielle Energie

In der Born-Oppenheimer Näherung (Abschnitt 5.2) wird die Kernpotentialfunktion $V(\mathbf{R}_n)$ als Lösung der Gln. (5.2.7) ermittelt. In dieser Gleichung kommen die Kernmassen m_η , $\eta = 1, 2, 3, \dots, N$, nicht vor. Die Potentialfunktion $V(\mathbf{R}_n)$ hängt also nur von den Ladungen der Kerne, aber nicht von ihren Massen ab. Folglich haben alle Isotopomere eines Moleküls dieselbe Potentialfunktion; die Potentialfunktion ist *isotopenunabhängig*. Wir wollen die Potentialfunktion als eine analytische Funktion ansetzen. Diese Funktion wird Parameter enthalten, und wir möchten die Form der Funktion so wählen, daß diese Parameter isotopenunabhängig werden. Es ist klar, daß wir nur eine Potentialfunktion mit isotopenunabhängigen Parametern konstruieren können, wenn diese Funktion von Koordinaten abhängt, die auch isotopenunabhängig sind. Damit meinen wir, daß eine bestimmte Molekülgeometrie (das

heißt, bestimmte relative Positionen der Kerne) für alle Isotopomere von denselben Koordinatenwerten beschrieben werden soll.

Die Potentialfunktion hängt nur von den Schwingungskordinaten ab, da sie sich bei einer Rotation des Moleküls offensichtlich nicht ändert. Unmittelbar könnten wir uns vorstellen, die Potentialfunktion in Abhängigkeit der molekülfesten \mathbf{d}_η -Komponenten $d_{\eta,\alpha}$ auszudrücken. Diese Koordinaten messen die Auslenkungen des Moleküls aus der Gleichgewichtsgeometrie und sind folglich als Schwingungskordinaten brauchbar. Sie sind jedoch nicht isotopenunabhängig. Die Eulerwinkel, und damit die Orientierung des molekülfesten Koordinatensystems und die Positionen der \mathbf{a}_η -Vektoren, werden von den Eckartbedingungen festgelegt. Die Eckartbedingungen sind massenabhängig, und deshalb werden verschiedene Isotopomere eines Moleküls, dessen Kerne dieselben (raumfesten) Positionen einnehmen, verschiedene \mathbf{a}_η -Vektoren und damit verschiedene \mathbf{d}_η -Vektoren haben. Wenn wir die Potentialfunktion in Abhängigkeit der $d_{\eta,\alpha}$ -Komponenten ausdrücken würden, würde diese Funktion isotopenabhängige Parameter enthalten. Um eine Funktion mit isotopenunabhängigen Parametern zu erhalten, drücken wir normalerweise die Potentialfunktion als eine Taylorreihe in *geometrisch definierten Koordinaten* (oder *internen Koordinaten*) aus. Eine geometrisch definierte Koordinate ist typischerweise die Auslenkung eines Kernabstandes oder eines Bindungswinkels vom Gleichgewichtswert. Zum Beispiel kann man für das Wassermolekül H_2O die geometrisch definierten Koordinaten wie folgt wählen:

$$\mathbf{x}_I = \begin{Bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta \theta \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} r_1 - r_e \\ r_2 - r_e \\ \theta - \theta_e \end{Bmatrix}, \quad (7.2.1)$$

wobei die Komponenten dieses Vektors die Auslenkungen der beiden Bindungslängen r_1, r_2 und des Bindungswinkels θ aus den Gleichgewichtspositionen r_e und θ_e angeben. Für andere Moleküle kann man offensichtlich in analoger Weise solche Koordinaten definieren. Man braucht im allgemeinen $3N - 6$ interne Koordinaten, um die relativen Positionen der Kerne vollständig angeben zu können. Im Allgemeinfall nennen wir hier diese $3N - 6$ Koordinaten ($\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2, \mathcal{R}_3, \mathcal{R}_4, \dots, \mathcal{R}_{3N-6}$). Für das Wassermolekül haben wir also

$$\begin{Bmatrix} \mathcal{R}_1 \\ \mathcal{R}_2 \\ \mathcal{R}_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta \theta \end{Bmatrix}. \quad (7.2.2)$$

Die \mathcal{R} -Koordinaten sind immer so definiert, daß in der Gleichgewichtsgeometrie alle $\mathcal{R}_k = 0$ sind.

Die Potentialfunktion wird nun als eine Taylorreihe in den geometrisch definierten Koordinaten angesetzt. Wir nehmen wieder das Wassermolekül als Beispiel und erhalten:

$$\begin{aligned}
V(\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta\theta) &= \frac{1}{2}f_{rr}(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2) + \frac{1}{2}f_{\theta\theta}\Delta\theta^2 + f_{rr'}\Delta r_1\Delta r_2 \\
&+ f_{r\theta}(\Delta r_1 + \Delta r_2)\Delta\theta + \frac{1}{6}f_{rrr}(\Delta r_1^3 + \Delta r_2^3) \\
&+ \frac{1}{6}f_{\theta\theta\theta}\Delta\theta^3 + \frac{1}{2}f_{rr\theta}(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2)\Delta\theta \\
&+ \frac{1}{2}f_{r\theta\theta}(\Delta r_1 + \Delta r_2)\Delta\theta^2 + \frac{1}{2}f_{rrr'}(\Delta r_1^2\Delta r_2 + \Delta r_1\Delta r_2^2) \\
&+ f_{rr'\theta}\Delta r_1\Delta r_2\Delta\theta + \dots
\end{aligned} \tag{7.2.3}$$

Wenn Δr_1 , Δr_2 und $\Delta\theta$ alle drei gleich Null sind, ist das Molekül in seiner Gleichgewichtsgeometrie. Wir definieren den Nullpunkt der Potentialfunktion so, daß die Gleichgewichtsenergie Null ist. Die Taylorreihe der Gln. (7.2.3) enthält folglich keinen konstanten Term. Die Terme 1. Ordnung verschwinden auch, weil die Potentialfunktion im Gleichgewicht ein Minimum hat. In Gln. (7.2.3) wurden die Symmetrieeigenschaften des Wassermoleküls berücksichtigt. Da die beiden Bindungen völlig äquivalent sind, ist der Koeffizient des Produktes $\Delta r_1^{n_1}\Delta r_2^{n_2}\Delta\theta^{n_\theta}$ immer gleich dem Koeffizienten des Produktes $\Delta r_1^{n_2}\Delta r_2^{n_1}\Delta\theta^{n_\theta}$. Da die Potentialfunktion isopenunabhängig ist, wird das Molekül HDO auch die in Gln. (7.2.3) gegebene Potentialfunktion haben, obwohl seine Bindungen nicht äquivalent sind.

Vernachlässigen wir in Gln. (7.2.3) die Terme dritter und höherer Ordnung, kann man die verbliebenen Terme (die *harmonische* Potentialfunktion) wie folgt schreiben:

$$V_{\text{harm}} = \frac{1}{2}\mathbf{x}_I^T \mathbf{F}_I \mathbf{x}_I. \tag{7.2.4}$$

Die Matrix \mathbf{F}_I ist gegeben als:

$$\mathbf{F}_I = \begin{Bmatrix} f_{rr} & f_{rr'} & f_{r\theta} \\ f_{rr'} & f_{rr} & f_{r\theta} \\ f_{r\theta} & f_{r\theta} & f_{\theta\theta} \end{Bmatrix}. \tag{7.2.5}$$

7.3 Die Schwingungsenergie

Nach Gln. (7.1.1) und (7.2.4) ist die gesamte klassische Schwingungsenergie in der *harmonischen Näherung* gegeben als:

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{d}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{d}} + \frac{1}{2} \mathbf{x}_I^T \mathbf{F}_I \mathbf{x}_I. \quad (7.3.1)$$

Wir müssen jetzt Koordinatentransformationen durchführen, so daß die kinetische und die potentielle Energie in den gleichen Koordinaten ausgedrückt werden. Man führt zu diesem Zweck sogenannte *linearisierte interne Koordinaten* ein; sie sind definiert als

$$S_k = \sum_{\eta=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} \left(\frac{\partial \mathcal{R}_k}{\partial d_{\eta,\alpha}} \right)_{eq} d_{\eta,\alpha} = \sum_{\eta=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} B_{k,\eta\alpha} d_{\eta,\alpha}. \quad (7.3.2)$$

Die Ableitungen werden in der Gleichgewichtsgeometrie berechnet. Da in der Gleichgewichtsgeometrie sowohl alle \mathcal{R}_k als auch alle $d_{\eta,\alpha}$ gleich Null sind, können wir die Koordinate S_k als eine Taylorreihe 1. Ordnung der Koordinate \mathcal{R}_k in den Vektorkomponenten $d_{\eta,\alpha}$ betrachten. Folglich haben wir, wenn die Schwingungsauslenkungen (das heißt, die $d_{\eta,\alpha}$ -Komponenten) klein sind,

$$S_k \approx \mathcal{R}_k. \quad (7.3.3)$$

Definieren wir

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ \vdots \\ S_{3N-6} \end{pmatrix} \quad (7.3.4)$$

können wir Gln. (7.3.2) in Matrixform schreiben:

$$\mathbf{S} = \mathbf{B} \mathbf{d}, \quad (7.3.5)$$

wobei die Matrix \mathbf{B} (mit Elementen $B_{k,\eta\alpha}$) $3N - 6$ Zeilen und $3N$ Spalten hat.

Die Matrixelemente $B_{k,\eta\alpha}$ können durch rein geometrische Überlegungen hergeleitet werden. Wenn wir zum Beispiel für das Wassermolekül die Wasserstoffkerne als 1 und 2 und den Sauerstoffkern als 3 numerieren, haben wir

$$\Delta r_1 = r_1 - r_e = |\mathbf{a}_1 + \mathbf{d}_1 - \mathbf{a}_3 - \mathbf{d}_3| - r_e$$

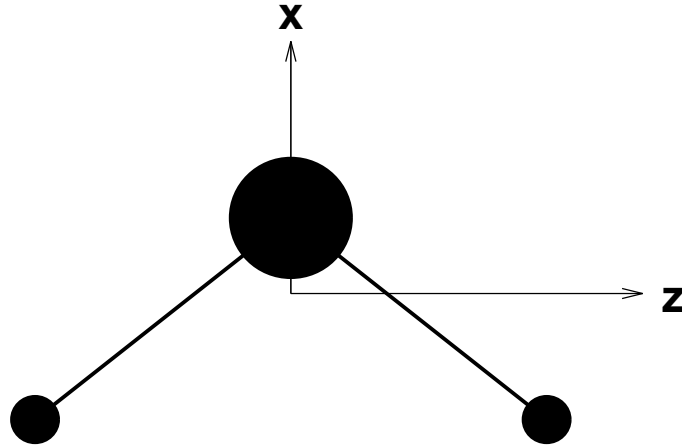


Abbildung 7.1: Das molekülfeste Koordinatensystem eines Wassermoleküls. Die x -Achse ist senkrecht zur Molekülebene.

$$= \sqrt{\sum_{\alpha=x,y,z} (a_{1,\alpha} + d_{1,\alpha} - a_{3,\alpha} - d_{3,\alpha})^2} - r_e. \quad (7.3.6)$$

Wir erhalten, daß zum Beispiel

$$B_{1,1x} = \left(\frac{\partial \Delta r_1}{\partial d_{1,x}} \right)_{eq} = \frac{a_{1,x} - a_{3,x}}{\sqrt{(a_{1,x} - a_{3,x})^2 + (a_{1,y} - a_{3,y})^2 + (a_{1,z} - a_{3,z})^2}} = \frac{a_{1,x} - a_{3,x}}{r_e}. \quad (7.3.7)$$

Normalerweise definiert man die molekülfeste x -Achse so, daß sie in der Gleichgewichtsstruktur die Winkelhalbierungslinie des Bindungswinkels bildet (Abb. 7.1). In diesem Falle hat man

$$B_{1,1x} = \cos \left(\frac{\theta_e}{2} \right). \quad (7.3.8)$$

Gleichung (7.3.5) drückt die S_k -Koordinaten in Abhängigkeit der $d_{\eta,\alpha}$ -Komponenten aus. Wir möchten gern einen Ausdruck für die $d_{\eta,\alpha}$ -Komponenten in Abhängigkeit der S_k -Koordinaten herleiten. Dies ist zunächst problematisch, weil die $d_{\eta,\alpha}$ -Komponenten nicht alle unabhängig sind. Sie erfüllen die Massenschwerpunktsbedingung Gln. (6.3.9) und die Eckartbedingungen Gln. (6.3.19). Wenn wir Ausdrücke für die $d_{\eta,\alpha}$ -Komponenten herleiten, müssen diese Ausdrücke diese Bedingungen "enthalten", so daß sie nur Sätze von $d_{\eta,\alpha}$ -Werten erzeugen, die die Bedingungen erfüllen. Um dieses zu erreichen, definieren wir die folgenden 6 Koordinaten:

$$T_\beta = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\eta=1}^N m_\eta d_{\eta,\beta} = \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\eta=1}^N B_{T_\beta, \eta\alpha}^{(r)} d_{\eta,\alpha}, \quad (7.3.9)$$

$\beta = x, y, z,$

$$R_x = \frac{1}{\sqrt{I_{e,xx}}} \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} (a_{\eta,y} d_{\eta,z} - a_{\eta,z} d_{\eta,y}) = \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\eta=1}^N B_{R_x, \eta \alpha}^{(r)} d_{\eta, \alpha}, \quad (7.3.10)$$

$$R_y = \frac{1}{\sqrt{I_{e,yy}}} \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} (a_{\eta,z} d_{\eta,x} - a_{\eta,x} d_{\eta,z}) = \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\eta=1}^N B_{R_y, \eta \alpha}^{(r)} d_{\eta, \alpha} \quad (7.3.11)$$

und

$$R_z = \frac{1}{\sqrt{I_{e,zz}}} \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} (a_{\eta,x} d_{\eta,y} - a_{\eta,y} d_{\eta,x}) = \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\eta=1}^N B_{R_z, \eta \alpha}^{(r)} d_{\eta, \alpha}, \quad (7.3.12)$$

wobei $M = \sum_{\eta=1}^N m_{\eta}$ ist. Die Größen $I_{e,\alpha\alpha}$ sind die Hauptträgheitsmomente in der Gleichgewichtsgeometrie (Gln. (6.3.24)). Die Werte der Matrixelemente $B_{T_{\alpha}, \eta \alpha}^{(r)}$ und $B_{R_{\alpha}, \eta \alpha}^{(r)}$, $\alpha = x, y, z$, können in den Gleichungen (7.3.9)–(7.3.12) abgelesen werden. Zum Beispiel sind

$$B_{T_{\beta}, \eta \alpha}^{(r)} = \frac{m_{\eta}}{\sqrt{M}} \delta_{\alpha\beta} \quad (7.3.13)$$

und

$$B_{R_x, \eta x}^{(r)} = 0, \quad B_{R_x, \eta y}^{(r)} = -\frac{1}{\sqrt{I_{e,xx}}} m_{\eta} a_{\eta,z}, \quad B_{R_x, \eta z}^{(r)} = \frac{1}{\sqrt{I_{e,xx}}} m_{\eta} a_{\eta,y}. \quad (7.3.14)$$

Wir betrachten jetzt den Spaltenvektor

$$\mathbf{s} = \left\{ \begin{array}{c} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ \vdots \\ S_{3N-6} \\ T_x \\ T_y \\ T_z \\ R_x \\ R_y \\ R_z \end{array} \right\}. \quad (7.3.15)$$

Dieser Vektor ist gegeben als

$$\mathbf{s} = \mathbf{W}\mathbf{d}, \quad (7.3.16)$$

wobei die Matrix \mathbf{W} (mit $3N$ Zeilen und $3N$ Spalten) wie folgt gegeben ist:

$$\mathbf{W} = \left\{ \begin{array}{cccccc} B_{1,1x} & B_{1,1y} & B_{1,1z} & B_{1,2x} & \dots & B_{1,Ny} & B_{1,Nz} \\ B_{2,1x} & B_{2,1y} & B_{2,1z} & B_{2,2x} & \dots & B_{2,Ny} & B_{2,Nz} \\ B_{3,1x} & B_{3,1y} & B_{3,1z} & B_{3,2x} & \dots & B_{3,Ny} & B_{3,Nz} \\ \vdots & & & & & & \\ B_{3N-6,1x} & B_{3N-6,1y} & B_{3N-6,1z} & B_{3N-6,2x} & \dots & B_{3N-6,Ny} & B_{3N-6,Nz} \\ B_{T_x,1x}^{(r)} & B_{T_x,1y}^{(r)} & B_{T_x,1z}^{(r)} & B_{T_x,2x}^{(r)} & \dots & B_{T_x,Ny}^{(r)} & B_{T_x,Nz}^{(r)} \\ B_{T_y,1x}^{(r)} & B_{T_y,1y}^{(r)} & B_{T_y,1z}^{(r)} & B_{T_y,2x}^{(r)} & \dots & B_{T_y,Ny}^{(r)} & B_{T_y,Nz}^{(r)} \\ B_{T_z,1x}^{(r)} & B_{T_z,1y}^{(r)} & B_{T_z,1z}^{(r)} & B_{T_z,2x}^{(r)} & \dots & B_{T_z,Ny}^{(r)} & B_{T_z,Nz}^{(r)} \\ B_{R_x,1x}^{(r)} & B_{R_x,1y}^{(r)} & B_{R_x,1z}^{(r)} & B_{R_x,2x}^{(r)} & \dots & B_{R_x,Ny}^{(r)} & B_{R_x,Nz}^{(r)} \\ B_{R_y,1x}^{(r)} & B_{R_y,1y}^{(r)} & B_{R_y,1z}^{(r)} & B_{R_y,2x}^{(r)} & \dots & B_{R_y,Ny}^{(r)} & B_{R_y,Nz}^{(r)} \\ B_{R_z,1x}^{(r)} & B_{R_z,1y}^{(r)} & B_{R_z,1z}^{(r)} & B_{R_z,2x}^{(r)} & \dots & B_{R_z,Ny}^{(r)} & B_{R_z,Nz}^{(r)} \end{array} \right\}. \quad (7.3.17)$$

Die ersten $3N - 6$ Zeilen der Matrix \mathbf{W} enthalten die Elemente der Matrix \mathbf{B} (Gln. (7.3.5)), und die restlichen 6 Zeilen enthalten die Größen $B_{T_\alpha, \eta\alpha}^{(r)}$ und $B_{R_\alpha, \eta\alpha}^{(r)}$, $\alpha = x, y, z$. Die Matrix \mathbf{W} ist quadratisch und kann invertiert werden. Die Gln. (7.3.16) ergibt also formal

$$\mathbf{d} = \mathbf{W}^{-1}\mathbf{s}. \quad (7.3.18)$$

Jedoch können wir einfach einsehen, daß die Massenschwerpunktsbedingung Gln. (6.3.9) und die Eckartbedingungen Gln. (6.3.19) als

$$T_x = T_y = T_z = R_x = R_y = R_z = 0 \quad (7.3.19)$$

geschrieben werden können. Wenn wir verlangen, daß diese Bedingungen erfüllt werden sollen, liefert die Gleichung (7.3.18) den folgenden Ausdruck für den Vektor \mathbf{d} :

$$\mathbf{d} = \mathbf{W}^{-1}\mathbf{s}^{(0)}, \quad (7.3.20)$$

wobei

$$\mathbf{s}^{(0)} = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ \vdots \\ S_{3N-6} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (7.3.21)$$

Mit Hilfe der Gln. (7.3.20) kann man zeigen, daß die klassische kinetische Energie der Schwingung, T_{vib} (Gln. (7.1.1)), wie folgt gegeben ist:

$$T_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \dot{\mathbf{d}}_{\eta} \cdot \dot{\mathbf{d}}_{\eta} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{S}}^T \mathbf{G}_S^{-1} \dot{\mathbf{S}}, \quad (7.3.22)$$

wobei

$$\mathbf{G}_S = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^T \quad (7.3.23)$$

ist.

Für die potentielle Energie benutzen wir Gln. (7.3.3) und erhalten den folgenden Ausdruck für V_{harm} (Gln. (7.2.4)):

$$V_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \mathbf{S}^T \mathbf{F}_I \mathbf{S}. \quad (7.3.24)$$

Gleichung (7.3.3) gilt nur näherungsweise. Man kann jedoch zeigen, daß die Taylorentwicklung der Potentialfunktion V in den S_k -Koordinaten, abgebrochen nach den Termen zweiter Ordnung, *exakt* durch Gln. (7.3.24) gegeben ist.

In der harmonischen Näherung (das heißt, wenn die Taylorentwicklung der Potentialfunktionen nach den Termen zweiter Ordnung abgebrochen wird) ist die gesamte Schwingungsenergie, ausgedrückt durch die S_k -Koordinaten, als

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{S}}^T \mathbf{G}_S^{-1} \dot{\mathbf{S}} + \frac{1}{2} \mathbf{S}^T \mathbf{F}_I \mathbf{S} \quad (7.3.25)$$

gegeben.

7.4 Normalkoordinaten und Normalschwingungen

7.4.1 Die GF-Berechnung

Wir benutzen jetzt ein Standardverfahren der klassischen Mechanik, die sogenannte **GF-Berechnung**, um zu erreichen, daß die klassische Energie der Schwingung (und folglich auch der Schwingungs-Hamiltonoperator) als eine Summe unabhängiger Beiträge geschrieben werden kann. Dadurch erreicht man die größtmögliche Separation der verschiedenen Schwingungsformen des Moleküls. Für ein nicht-lineares Molekül führen wir $3N - 6$ neue Schwingungskordinaten Q_r , $r = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6$, ein. Diese sogenannten *Normalkoordinaten* werden in einem Spaltenvektor \mathbf{Q} zusammengefaßt:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \\ Q_4 \\ \vdots \\ Q_{3N-6} \end{pmatrix}. \quad (7.4.1)$$

Die Normalkoordinaten Q_r und die S_k -Koordinaten sind linear abhängig voneinander:

$$\mathbf{S} = \mathbf{LQ} \quad (7.4.2)$$

wobei \mathbf{L} eine nicht zeitabhängige Transformationsmatrix ist. Diese Matrix muß jetzt näher definiert werden.

Wir möchten, daß die kinetische Energie der Schwingung wie folgt von den Zeitableitungen der Q_k -Koordinaten, $\dot{Q}_r = dQ_r/dt$ abhängt:

$$T_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \dot{Q}_r^2 = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T \dot{\mathbf{Q}}, \quad (7.4.3)$$

während die harmonische Potentialfunktion als

$$V_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \lambda_r Q_r^2 \quad (7.4.4)$$

gegeben sein soll, wobei die λ_r Konstanten sind. Wenn wir die \mathbf{L} -Matrix so wählen können, daß diese beiden Ausdrücke korrekt sind, haben wir offensichtlich erreicht,

daß die gesamte Schwingungsenergie

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \dot{Q}_r^2 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \lambda_r Q_r^2 \quad (7.4.5)$$

in der harmonischen Näherung als die Summe von $3N - 6$ unabhängigen Beiträgen geschrieben werden kann. Jeder Beitrag hängt jeweils von einer Koordinate Q_r ab.

Setzen wir Gln. (7.4.2) in Gln. (7.3.22) ein, erhalten wir

$$T_{\text{vib}} = \frac{1}{2} (\mathbf{L}\dot{\mathbf{Q}})^T \mathbf{G}_S^{-1} (\mathbf{L}\dot{\mathbf{Q}}) = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T (\mathbf{L}^T \mathbf{G}_S^{-1} \mathbf{L}) \dot{\mathbf{Q}}. \quad (7.4.6)$$

Die beiden Gleichungen (7.3.22) und (7.4.3) können nur gleichzeitig erfüllt sein, wenn die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\mathbf{L}^T \mathbf{G}_S^{-1} \mathbf{L} = \mathbf{E}, \quad (7.4.7)$$

wobei \mathbf{E} eine Einheitsmatrix mit $3N - 6$ Zeilen und $3N - 6$ Spalten ist. Analogerweise können wir Gln. (7.4.2) in Gln. (7.3.24) einsetzen. Wir erhalten jetzt, daß die beiden Gleichungen (7.3.24) und (7.4.4) nur gleichzeitig erfüllt sein können, wenn die Bedingung

$$\mathbf{L}^T \mathbf{F}_I \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda} \quad (7.4.8)$$

erfüllt ist. Die Matrix $\mathbf{\Lambda}$ ist eine Diagonalmatrix mit Diagonalelementen $\Lambda_{rr} = \lambda_r$.

Gleichung (7.4.7) liefert

$$\mathbf{L}^T = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{G}_S, \quad (7.4.9)$$

und wenn wir diesen Ausdruck für \mathbf{L}^T in Gln. (7.4.8) einsetzen, erhalten wir

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{G}_S \mathbf{F}_I \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda} \quad (7.4.10)$$

oder

$$\mathbf{G}_S \mathbf{F}_I \mathbf{L} = \mathbf{L} \mathbf{\Lambda}. \quad (7.4.11)$$

Wir definieren nun den Spaltenvektor \mathbf{L}_r als die r 'te Spalte der Matrix \mathbf{L} :

$$\mathbf{L}_r = \begin{Bmatrix} L_{1r} \\ L_{2r} \\ L_{3r} \\ L_{4r} \\ \vdots \\ L_{3N-6r} \end{Bmatrix}. \quad (7.4.12)$$

Nach Gln. (7.4.11) (und nach den Regeln der Matrixmultiplikation) gilt für diesen Vektor:

$$\mathbf{G}_S \mathbf{F}_I \mathbf{L}_r = \lambda_r \mathbf{L}_r \quad (7.4.13)$$

oder

$$(\mathbf{G}_S \mathbf{F}_I - \lambda_r \mathbf{E}) \mathbf{L}_r = \mathbf{O}, \quad (7.4.14)$$

wobei \mathbf{E} eine Einheitsmatrix mit $3N - 6$ Zeilen und $3N - 6$ Spalten ist. Mit den Substitutionen $\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{G}_S \mathbf{F}_I$, $\mathbf{S} \rightarrow \mathbf{E}$, $E_m \rightarrow \lambda_r$ und $\mathbf{c}_m \rightarrow \mathbf{L}_r$ ist Gln. (7.4.14) formal mit der Eigenwertgleichung (2.10.14) identisch. Die Größen λ_r sind die Eigenwerte der Matrix $\mathbf{G}_S \mathbf{F}_I$, und die Spalten der Matrix \mathbf{L} sind die entsprechenden Eigenvektoren. Wenn \mathbf{L}_r eine Lösung der Gln. (7.4.14) ist, kann man unmittelbar zeigen, daß $c_r \mathbf{L}_r$ auch eine Lösung ist, wobei $c_r \neq 0$ willkürlich ist. Das heißt, daß es zunächst eine Unbestimmtheit in der Berechnung der Eigenvektoren \mathbf{L}_r (und damit in der Berechnung der Matrix \mathbf{L}) gibt, da wir nicht wissen, welchen Wert für c_r wir wählen sollen. Man kann jedoch zeigen, daß die Gln. (7.4.9), die als

$$\mathbf{L} \mathbf{L}^T = \mathbf{G}_S \quad (7.4.15)$$

geschrieben werden kann, eine *Normierungsbedingung* für die \mathbf{L}_r -Vektoren liefert. Daß heißt, mit Hilfe dieser Gleichung können die korrekten Werte der multiplikativen Konstanten c_r festgelegt werden.

Wir haben jetzt gezeigt, daß wir einen Koordinatensatz \mathbf{Q} finden können, so daß die klassische Gesamtenergie der Schwingung nach den Gleichungen (7.4.3) und (7.4.4) als

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \dot{Q}_r^2 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \lambda_r Q_r^2 \quad (7.4.16)$$

geschrieben werden kann. Dieser Koordinatensatz ist als

$$\mathbf{Q} = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{S} \quad (7.4.17)$$

gegeben, wobei sich die Matrix \mathbf{L} aus den Eigenvektoren der Matrix $\mathbf{G}_S \mathbf{F}_I$ zusammensetzt. Die Diagonalisierung der Matrix $\mathbf{G}_S \mathbf{F}_I$ (daß heißt, die Lösung der Gln. (7.4.14); siehe auch Abschnitt 2.10) nennt man wie bereits erwähnt eine *GF-Berechnung*.

In der klassischen Mechanik nennt man eine Schwingungsbewegung des Moleküls, bei welcher nur eine Normalkoordinate Q_r variiert, während alle anderen Normalkoordinaten Q_s , $s \neq r$, verschwinden, eine *Normalschwingung*.

7.4.2 Der Hamiltonoperator

Nach den Gleichungen (7.3.5) und (7.4.17) ist

$$\mathbf{Q} = (\mathbf{L}^{-1}\mathbf{B}) \mathbf{d}. \quad (7.4.18)$$

Jede Q_r -Koordinate ist also eine Linearkombination der kartesischen Koordinaten $d_{\eta,\alpha}$ ($\eta = 1, 2, \dots, N$ und $\alpha = x, y, z$) und die Q_r -Koordinaten sind folglich auch kartesisch. Wir können deshalb die klassische Energie der Gln. (7.4.16) in einen quantenmechanischen Operator nach den im Abschnitt 2.6 gegebenen Vorschriften umwandeln, ohne daß wir den Podolsky-Trick (Abschnitt 2.6.2) benutzen müssen.

Der klassische Impuls, gegeben in Gln. (2.6.3), ist

$$P_r = \frac{\partial T_{\text{vib}}}{\partial \dot{Q}_r} = \dot{Q}_r. \quad (7.4.19)$$

Die klassische Gesamtenergie (Gln. (7.4.16)) wird also

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} P_r^2 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \lambda_r Q_r^2. \quad (7.4.20)$$

Nach Abschnitt 2.6 erhalten wir den Schwingungs-Hamiltonoperator durch die Substitution

$$P_r \rightarrow \hat{P}_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_r}. \quad (7.4.21)$$

Dieser Operator wird

$$\hat{H}_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_r^2} + \lambda_r Q_r^2 \right). \quad (7.4.22)$$

Das heißt, \hat{H}_{vib} setzt sich aus $3N - 6$ unabhängigen Beiträgen \hat{H}_r zusammen:

$$\hat{H}_{\text{vib}} = \sum_{r=1}^{3N-6} \hat{H}_r, \quad (7.4.23)$$

wobei

$$\hat{H}_r = \frac{1}{2} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_r^2} + \lambda_r Q_r^2 \right). \quad (7.4.24)$$

7.4.3 Die Eigenwerte des Operators \widehat{H}_{vib}

Wir suchen jetzt die Lösungen des Eigenwertproblems:

$$\widehat{H}_{\text{vib}}\psi_{\text{vib}}(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}) = E_{\text{vib}}\psi_{\text{vib}}(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}). \quad (7.4.25)$$

Nach den Überlegungen im Abschnitt 2.11 können wir dieses Problem dadurch lösen, daß wir erst die $3N - 6$ unabhängigen Schrödingerprobleme

$$\widehat{H}_r\psi_r(Q_r) = \frac{1}{2} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_r^2} + \lambda_r Q_r^2 \right) \psi_r(Q_r) = E_r \psi_r(Q_r) \quad (7.4.26)$$

behandeln. Dann sind

$$E_{\text{vib}} = \sum_{r=1}^{3N-6} E_r \quad (7.4.27)$$

und

$$\psi_{\text{vib}}(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}) = \psi_1(Q_1)\psi_2(Q_2)\psi_3(Q_3) \dots \psi_{3N-6}(Q_{3N-6}) = \prod_{r=1}^{3N-6} \psi_r(Q_r). \quad (7.4.28)$$

Gleichung (7.4.26) ist offensichtlich die Schrödingergleichung eines eindimensionalen harmonischen Oszillators (Abschnitt 3.3.1). Diese Gleichung entspricht der Gleichung (3.3.10) mit den Substitutionen $\mu \rightarrow 1$, $r \rightarrow Q_r$ und $k \rightarrow \lambda_r$. Gleichung (3.3.28) ergibt folglich

$$E_r = E_{v_r} = \hbar\sqrt{\lambda_r} \left(v_r + \frac{1}{2} \right), \quad (7.4.29)$$

wobei $v_r = 0, 1, 2, 3, \dots$, und Gln. (3.3.29) ergibt

$$\phi_r(Q_r) = \phi_{v_r}(Q_r) = N_{v_r} \mathcal{H}_{v_r} \left(\frac{Q_r}{\alpha_r} \right) \exp \left(-\frac{Q_r^2}{2\alpha_r^2} \right) \quad (7.4.30)$$

mit

$$N_{v_r} = \frac{\alpha_r}{\sqrt{2^{v_r} v_r! \sqrt{\pi}}} \quad (7.4.31)$$

und

$$\alpha_r^4 = \frac{\hbar^2}{\lambda_r}. \quad (7.4.32)$$

Die Funktion $\mathcal{H}_{v_r} \left(\frac{Q_r}{\alpha_r} \right)$ in Gln. (7.4.30) ist ein Hermitepolynom (siehe Tabelle 3.1).

Die Gleichungen (7.4.27) und (7.4.28) ergeben:

$$E_{\text{vib}}(v_1, \dots, v_{3N-6}) = \sum_{r=1}^{3N-6} \hbar \sqrt{\lambda_r} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \quad (7.4.33)$$

und

$$\psi_{\text{vib}}(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}) = \prod_{r=1}^{3N-6} \phi_{v_r}(Q_r). \quad (7.4.34)$$

Wir haben jetzt die Schwingungsenergien eines Moleküls in der harmonischen Näherung ermittelt. Die experimentellen Schwingungsenergien werden von den Werten der Gln. (7.4.33) abweichen, weil wir die Terme dritter und höherer Ordnung in der Taylorentwicklung der Potentialfunktion (Gln. (7.2.3)) vernachlässigt haben. Für kleinere Werte der v_r -Quantenzahlen wird Gln. (7.4.33) jedoch für viele Moleküle recht vernünftige Werte für die Schwingungsenergien liefern, wobei die relativen Abweichungen von den experimentellen Werten im Bereich 0–5 % liegen.

Der *Schwingungs-Termwert* ist gegeben als

$$\begin{aligned} G_v(v_1, \dots, v_{3N-6}) &= \frac{1}{hc} E_{\text{vib}}(v_1, \dots, v_{3N-6}) \\ &= \frac{1}{2\pi c} \sum_{r=1}^{3N-6} \sqrt{\lambda_r} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) = \sum_{r=1}^{3N-6} \omega_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (7.4.35)$$

Die Größe

$$\omega_r = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\lambda_r} \quad (7.4.36)$$

nennt man die *harmonische Schwingungswellenzahl*. In der älteren Literatur wird oft die Bezeichnung *Normalfrequenz* für diese Größe benutzt.

Der Schwingungszustand mit allen $v_r = 0$ nennt man den *Schwingungs-Grundzustand*. Einen Zustand, bei welchem $v_s = 1$ und alle anderen $v_r = 0$ ($r \neq s$) sind, nennt man das *s'te Fundamentalniveau* ν_s . Einen Zustand mit $v_s = n > 1$ und allen anderen $v_r = 0$ ($r \neq s$) nennt man ein *Obertonniveau* $n\nu_s$. Einen Zustand, bei welchem $v_s = v_t = 1$ und alle anderen $v_r = 0$ ($r \neq s$ und $r \neq t$) sind, nennt man ein *Kombinationsniveau* $\nu_s + \nu_t$.

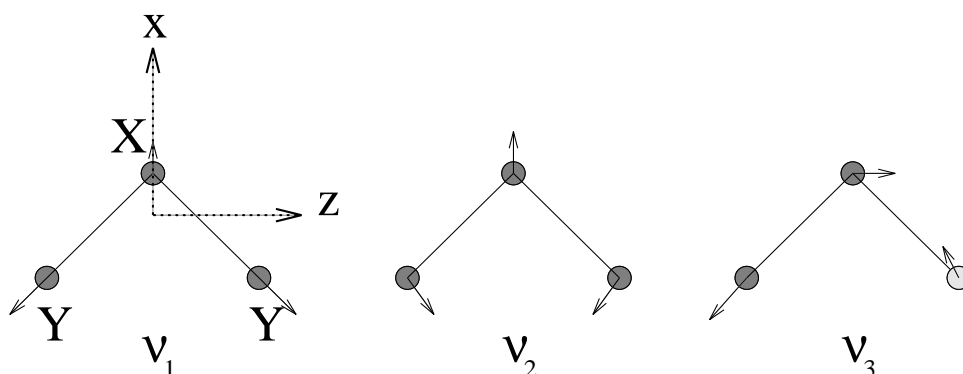


Abbildung 7.2: Die Normalschwingungen eines gewinkelten XY_2 -Moleküls.

7.5 Die Normalschwingungen verschiedener Moleküle

In der harmonischen Näherung kann die Schwingungsenergie eines willkürlichen Moleküls durch Gln. (7.4.33) ausgedrückt werden. Für lineare Moleküle und symmetrische Kreiselmoleküle (Kapitel 4) benutzt man jedoch alternative Ausdrücke, die dadurch zustande kommen, daß einige Normalschwingungen solcher Moleküle *entartet* sind und deshalb mittels der Theorie des zweidimensionalen harmonischen Oszillators (Abschnitt 3.3.2) behandelt werden. Wir werden die spektroskopische Beschreibung der Normalschwingungen hier kurz erläutern.

7.5.1 Asymmetrische Kreiselmoleküle

Ein asymmetrisches Kreiselmolekül (Abschnitt 4.5.5) besitzt $3N - 6$ Normalkoordinaten und die entsprechenden $3N - 6$ λ_r -Werte sind alle paarweise verschieden. In der harmonischen Näherung läßt sich folglich die Molekülschwingung durch $3N - 6$ unabhängige, eindimensionale, harmonische Oszillatoren beschreiben. Die Schwingungs-Wellenfunktion ist also in Gln. (7.4.34) gegeben und die Schwingungsenergie ergibt sich nach Gln. (7.4.33).

Zu Beispiel hat ein Wassermolekül $3 \times 3 - 6 = 3$ Normalschwingungen, beschrieben durch die Normalkoordinaten Q_1 , Q_2 und Q_3 . Die zugehörigen λ -Werte λ_1 , λ_2 und λ_3 sind alle drei verschieden. Die *Normalschwingung*, die von der Koordi-

nate Q_r beschrieben wird, nennt man ν_r . Für das Wassermolekül kann man zeigen, daß die drei Normalschwingungen wie folgt aussehen:

ν_1 : Die *symmetrische Streckschwingung*. Die beiden Bindungslängen dehnen und stauchen sich so, daß wir zu jeder Zeit $r_1 = r_2$ (Abschnitt 7.2) haben. Der Bindungswinkel ändert sich kaum.

ν_2 : Die *Knickschwingung*. Der Bindungswinkel ändert sich, während die Bindungslängen nahezu konstant bleiben.

ν_3 : Die *antisymmetrische Streckschwingung*. Die beiden Bindungslängen dehnen und stauchen sich gegensinnig, so daß zu jeder Zeit $r_1 + r_2$ fast konstant ist. Der Bindungswinkel ändert sich kaum.

Die Normalschwingungen des Wassermoleküls sind in der Abb. 7.2 dargestellt. Die Numerierung der Normalschwingungen (das heißt, die Zuweisung der Namen ν_1 , ν_2 und ν_3) ist natürlich im Prinzip willkürlich. Es gelten auf diesem Gebiet verschiedene Konventionen, die jedoch nicht immer eingehalten werden. Die Aufstellung dieser Konventionen setzt Kenntnisse der *Punktgruppentheorie* und ihrer Anwendung auf das molekulare Rotations-Schwingungsproblem voraus. Wir beschäftigen uns in dieser Vorlesung nicht mit Gruppentheorie und können folglich nur die Namensgebung der Normalkoordinaten cursorisch beschreiben. Man kann jeder Normalschwingung eine *irreduzible Darstellung* der *molekularen Punktgruppe* zuordnen. Man kann zeigen, daß die beiden Normalkoordinaten Q_1 und Q_2 des Wassermoleküls zur irreduziblen Darstellung A_1 (das heißt, zur totalsymmetrischen Darstellung) der molekularen Punktgruppe C_{2v} gehören, während Q_3 zur irreduziblen Darstellung B_2 gehört. Normalerweise wird die totalsymmetrische Normalschwingung eines Moleküls mit dem höchsten λ -Wert ν_1 genannt, die totalsymmetrische Normalschwingung mit dem nächsthöchsten λ -Wert wird ν_2 genannt usw.

7.5.2 Lineare Moleküle

Um die augenblickliche Werte der Schwingungskordinaten eines Moleküls zu bestimmen, gehen wir wie folgt vor:

- Wir benutzen die Eckartbedingungen (Gln. (6.3.19)), um die drei Eulerwinkel (θ, ϕ, χ) und damit die Orientierung des molekülfesten Koordinatensystems

und die Positionen der \mathbf{a}_η -Vektoren relativ zum raumfesten Koordinatensystem zu ermitteln.

- Wir können dann auch unmittelbar die Positionsvektoren \mathbf{r}_η der Kerne im molekülfesten Koordinatensystem bestimmen und können so die Vektoren $\mathbf{d}_\eta = \mathbf{r}_\eta - \mathbf{a}_\eta$ berechnen.
- Wenn wir die \mathbf{d}_η -Vektoren kennen, können wir mittels der Gleichungen (7.3.5) und (7.4.17) die Werte der Normalkoordinaten Q_r berechnen.

Für ein lineares Molekül wählt man die Orientierung des molekülfesten Koordinatensystems relativ zur starren Gleichgewichtslage des Moleküls so, daß im Gleichgewicht alle Kerne auf der molekülfesten z -Achse liegen. Die molekülfesten Koordinaten der Kerne im Gleichgewicht werden damit:

$$\mathbf{a}_\eta^T = (0, 0, a_{\eta,z}). \quad (7.5.1)$$

Wenn wir diese Koordinaten in die Eckartbedingungen (Gln. (6.3.19)) einsetzen, entdecken wir, daß eine der Eckartbedingungen für willkürliche \mathbf{d}_η -Vektoren erfüllt ist, da die z -Komponente des Vektors $\sum_{\eta=1}^N m_\eta \mathbf{a}_\eta \times \mathbf{d}_\eta$ immer Null ist. Infolgedessen können wir nicht für ein lineares Molekül die drei Eulerwinkel θ , ϕ und χ berechnen, da uns nur zwei Gleichungen zur Verfügung stehen, um diese drei Größen zu ermitteln. Mit den beiden nicht-trivialen Eckartbedingungen können wir nur die beiden Eulerwinkel θ und ϕ erhalten. Diese beiden Winkel definieren die augenblickliche Richtung der z -Achse, das heißt, die Richtung, die vom starren, linearen Molekül definiert wird. Der Eulerwinkel χ hat für ein lineares Molekül keine natürliche Definition. Man kann also diesen Winkel willkürlich wählen, und man setzt üblicherweise $\chi = 0$. Damit sind auch die Richtungen der molekülfesten x - und y -Achsen festgelegt.

Für ein lineares Molekül hat man also nur zwei Rotationskoordinaten, θ und ϕ . Da man ja insgesamt $3N - 3$ Koordinaten benötigt, um Rotation und Schwingung eines Moleküls zu beschreiben, definiert man nun nach den oben gegebenen Vorschriften $3N - 5$ Normalkoordinaten Q_r , die die Schwingung beschreiben sollen. Folglich wird die Rotation um die molekülfeste z -Achse, die für ein nicht-lineares Molekül vom Eulerwinkel χ beschrieben wird, beim linearen Molekül von den $3N - 5$ Normalkoordinaten beschrieben und als eine Schwingung betrachtet. Dieses ist natürlich ein Kunstgriff. Der Punkt ist allerdings, daß diese Rotation erst möglich wird, wenn das Molekül Knickschwingungen ausführt, das heißt, wenn es aus der linearen Gleichgewichtslage herausschwingt. Deshalb ist es sinnvoll (und es führt zu einer anwendbaren Beschreibung), für ein lineares Molekül diese Rotation bei den Schwingungen "mitzuzählen".

Für ein lineares Molekül mit N Kernen teilen sich die $3N - 5$ Normalkoordinaten in zwei Untergruppen ein: $N - 1$ dieser Koordinaten, $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_{N-1}$, gehören zu nicht-entarteten irreduziblen Darstellungen (Σ) der molekularen Punktgruppen $C_{\infty v}$ bzw. $D_{\infty h}$ des linearen Moleküls. Diese Normalkoordinaten beschreiben die *Streckschwingungen*, das heißt die Schwingungsbewegungen, bei denen das Molekül linear bleibt. Die restlichen $2N - 4$ Normalkoordinaten treten als $N - 2$ Paare (Q_{sx}, Q_{sy}) , $s = N, N + 1, \dots, 2N - 3$, auf. Jedes Paar gehört zu einer zweifach entarteten irreduziblen Darstellung (normalerweise Π) der Gruppen $C_{\infty v}$ bzw. $D_{\infty h}$. Diese Koordinaten beschreiben die *Knickschwingungen*, bei welchen das Molekül eine nicht-lineare Konfiguration einnimmt. Die Koordinate Q_{sx} beschreibt hier eine Knickschwingung in der xz -Ebene des molekülfesten Koordinatensystems, während Q_{sy} die äquivalente Schwingung in der yz -Ebene beschreibt.

Man kann nun zeigen, daß die λ -Werte der beiden Koordinaten Q_{sx} und Q_{sy} exakt gleich sind:

$$\lambda_{sx} = \lambda_{sy} \equiv \lambda_s, \quad (7.5.2)$$

so daß der Schwingungs-Hamiltonoperator des Moleküls in der harmonischen Näherung (Gln. (7.4.22)) wie folgt geschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{\text{vib}} &= \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{N-1} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_r^2} + \lambda_r Q_r^2 \right) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{s=N}^{2N-3} \left(-\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial Q_{sx}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Q_{sy}^2} \right] + \lambda_s [Q_{sx}^2 + Q_{sy}^2] \right). \end{aligned} \quad (7.5.3)$$

Gleichung (7.5.3) stellt eine Summe der Hamiltonoperatoren von $N - 1$ eindimensionalen, harmonischen Oszillatoren und $N - 2$ zweidimensionalen, harmonischen Oszillatoren dar. In der Spektroskopie schreibt man die Eigenfunktionen dieses Hamiltonoperators als

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{vib}}(Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_{N-1}, Q_N, \chi_N, Q_{N+1}, \chi_{N+1}, \dots, Q_{2N-3}, \chi_{2N-3}) \\ = \prod_{r=1}^{N-1} \phi_{v_r}(Q_r) \prod_{r=N}^{2N-3} \phi_{v_s, \ell_s}(Q_s, \chi_s), \end{aligned} \quad (7.5.4)$$

wobei die Funktionen $\phi_{v_r}(Q_r)$ und $\phi_{v_s, \ell_s}(Q_s, \chi_s)$ Eigenfunktionen des eindimensionalen (siehe Gln. (3.3.29)) und zweidimensionalen (siehe Gln. (3.3.59)) harmonischen Oszillators sind. Die Quantenzahlen v_r und v_s nehmen die Werte $0, 1, 2, 3, \dots$ an, während $\ell_s = -v_s, -v_s + 2, -v_s + 4, \dots, v_s - 2, v_s$. Ferner gilt

$$Q_{sx} = Q_s \cos \chi_s \quad \text{und} \quad Q_{sy} = Q_s \sin \chi_s. \quad (7.5.5)$$

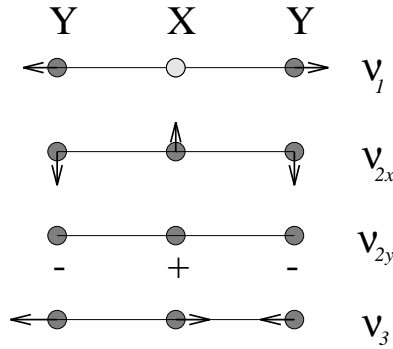


Abbildung 7.3: Die Normalschwingungen eines linearen XY_2 -Moleküls.

Die Eigenwerte des Hamiltonoperators \widehat{H}_{vib} sind

$$E(v_1, v_2, v_3, \dots, v_{2N-3}) = \sum_{r=1}^{N-1} \hbar \sqrt{\lambda_r} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_{s=N}^{2N-3} \hbar \sqrt{\lambda_s} (v_s + 1). \quad (7.5.6)$$

In der harmonischen Näherung hängt die Schwingungsenergie eines linearen Moleküls nicht von den ℓ -Quantenzahlen ab. Um den Schwingungszustand eines linearen Moleküls vollständig zu kennzeichnen, benötigen wir jedoch die Quantenzahlen $v_1, v_2, v_3, \dots, v_{N-1}, v_N, \dots, v_{2N-3}$ und $\ell_N, \dots, \ell_{2N-3}$, während wir für einen asymmetrischen Kreisel mit derselben Kernzahl die Quantenzahlen $v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}$ benötigen.

Die Normalschwingungen des linearen dreiatomigen Moleküls CO_2 sind in der Abb. 7.3 dargestellt.

7.5.3 Symmetrische Kreismoleküle

Ein symmetrisches Kreismolekül hat sowohl *nicht-entartete* als auch *entartete* Normalschwingungen. Eine nicht-entartete Normalschwingung wird von einer einzigen Normalkoordinate, Q_r , beschrieben. Der entsprechende λ_r -Wert ist von allen anderen λ -Werten des Moleküls verschieden. Eine entartete Normalschwingung wird von zwei Koordinaten (Q_{sa}, Q_{sb}) beschrieben, wobei $\lambda_{sa} = \lambda_{sb} = \lambda_s$ ist. Beim linearen Molekül kann man unmittelbar zeigen, daß es $N - 1$ nicht-entartete und $N - 2$ entartete Normalschwingungen gibt. Für das symmetrische Kreismolekül kann man nur durch gruppentheoretische Methoden entscheiden, wieviele Normalschwingungen nicht-entartet und wieviele entartet sind. Die Koordinate Q_r einer

nicht-entarteten Normalschwingung gehört zu einer nicht-entarteten irreduziblen Darstellung (A, B, \dots) der Punktgruppe des Moleküls, während die beiden Koordinaten (Q_{sa}, Q_{sb}) zu einer entarteten irreduziblen Darstellung (normalerweise E) gehören.

Zum Beispiel besitzt das symmetrische Kreiselmolekül CH_3F drei Normalkoordinaten Q_1, Q_2 und Q_3 , die alle zur nicht-entarteten irreduziblen Darstellung A_1 der Punktgruppe C_{3v} gehören. Die übrigen sechs Normalkoordinaten bilden drei Paare, (Q_{4a}, Q_{4b}), (Q_{5a}, Q_{5b}) und (Q_{6a}, Q_{6b}), wobei jedes Paar zur entarteten irreduziblen Darstellung E gehört. In der harmonischen Näherung wird die Schwingungswellenfunktion des CH_3F -Moleküls wie folgt dargestellt:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{vib}}(Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, \chi_4, Q_5, \chi_5, Q_6, \chi_6) \\ = \prod_{r=1}^3 \phi_{v_r}(Q_r) \prod_{s=4}^6 \phi_{v_s, \ell_s}(Q_s, \chi_s), \end{aligned} \quad (7.5.7)$$

wobei die Funktionen $\phi_{v_r}(Q_r)$ und $\phi_{v_s, \ell_s}(Q_s, \chi_s)$ Eigenfunktionen des eindimensionalen (siehe Gln. (3.3.29)) und zweidimensionalen (siehe Gln. (3.3.59)), harmonischen Oszillators sind. Die Quantenzahlen v_r und v_s nehmen die Werte $0, 1, 2, 3, \dots$ an, während $\ell_s = -v_s, -v_s + 2, -v_s + 4, \dots, v_s - 2, v_s$. Ferner gilt

$$Q_{sa} = Q_s \cos \chi_s \quad \text{und} \quad Q_{sb} = Q_s \sin \chi_s. \quad (7.5.8)$$

Die Eigenwerte des Hamiltonoperators \widehat{H}_{vib} sind

$$E(v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6) = \sum_{r=1}^3 \hbar \sqrt{\lambda_r} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_{s=4}^6 \hbar \sqrt{\lambda_s} (v_s + 1). \quad (7.5.9)$$

In der harmonischen Näherung wird der Schwingungszustand des CH_3F -Moleküls von den Quantenzahlen $v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6$ und ℓ_4, ℓ_5, ℓ_6 beschrieben, wobei die Energie nur von den v -Quantenzahlen abhängt.

Kapitel 8

Der Hamiltonoperator eines mehratomigen Moleküls

8.1 Die Koordinaten

Im Kapitel 3 behandelten wir das zweiatomige Molekül in einer ersten, groben Näherung: bei der Rotation wurde das Molekül als starr angesehen, und die Schwingung des Moleküls wurde als harmonisch betrachtet. In dieser Näherung war die Schrödingergleichung von Rotation und Schwingung exakt lösbar. In den Kapiteln 4 und 7 haben wir nun die analogen Näherungen für ein mehratomiges Molekül diskutiert. Kapitel 4 beschreibt die Rotation des starren, mehratomigen Moleküls, und Kapitel 7 beschreibt die Schwingung eines mehratomigen Moleküls mit einer harmonischen Potentialfunktion. Im Zuge dieser ersten, angenäherten Beschreibung der Rotation und Schwingung haben wir Koordinaten gefunden, die für die Berechnung der Rotations-Schwingungsenergien besonders geeignet sind:

- die Eulerwinkel (θ, ϕ, χ) , definiert durch die Eckartbedingungen (Kapitel 6), erzeugen einen Hamiltonoperator mit der größtmöglichen Separation von Rotation und Schwingung, und
- die Normalkoordinaten $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, \dots$ (Kapitel 7), führen zu einem Hamiltonoperator mit maximaler Separation der verschiedenen Schwingungstypen.

Wir möchten nun die Rotation und Schwingung eines Moleküls in einer Näherung behandeln, die besser ist als das Modell des starren Rotators und des harmonischen Oszillators, das wir in den Kapiteln 4 und 7 erörtert haben. Wir werden aber die bereits eingeführten Koordinaten benutzen, so daß wir die Rotation und Schwingung eines nicht-linearen mehratomigen Moleküls durch die $3N - 3$ Koordinaten $(\theta, \phi, \chi, Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_{3N-6})$ beschreiben. Wir müssen nun die klassische Hamiltonfunktion (das heißt, die Gesamtenergie) in Abhängigkeit dieser Koordinaten und ihrer konjugierten Impulse ausdrücken.

Die Gleichungen (7.3.20) und (7.4.2) besagen, daß die \mathbf{d}_η -Vektorkomponenten Linearkombinationen der Normalkoordinaten Q_r sind. Man drückt üblicherweise diese Abhängigkeit wie folgt aus:

$$\mathbf{d}_\eta = m_\eta^{-1/2} \sum_{r=1}^{3N-6} \mathbf{l}_{\eta,r} Q_r, \quad (8.1.1)$$

wobei der Vektor $\mathbf{l}_{\eta,r}$ im molekülfesten Koordinatensystem die drei konstanten (zeitunabhängigen) Komponenten

$$\mathbf{l}_{\eta,r} = (\ell_{\eta x,r}, \ell_{\eta y,r}, \ell_{\eta z,r}) \quad (8.1.2)$$

hat. Die durch Gln. (8.1.1) gegebenen \mathbf{d}_η -Vektoren erfüllen die Eckart- und Massenschwerpunktsbedingungen.

Die Komponenten $\ell_{\eta\alpha,r}$, $\alpha = x, y, z$, können in eine Matrix \mathbf{l} (mit $3N$ Zeilen und $3N - 6$ Spalten) zusammengefaßt werden:

$$\mathbf{l} = \left\{ \begin{array}{cccc} \ell_{1x,1} & \ell_{1x,2} & \ell_{1x,3} & \dots & \ell_{1x,3N-6} \\ \ell_{1y,1} & \ell_{1y,2} & \ell_{1y,3} & \dots & \ell_{1y,3N-6} \\ \ell_{1z,1} & \ell_{1z,2} & \ell_{1z,3} & \dots & \ell_{1z,3N-6} \\ \ell_{2x,1} & \ell_{2x,2} & \ell_{2x,3} & \dots & \ell_{2x,3N-6} \\ & & & \vdots & \\ \ell_{Nx,1} & \ell_{Nx,2} & \ell_{Nx,3} & \dots & \ell_{Nx,3N-6} \end{array} \right\}. \quad (8.1.3)$$

Für diese Matrix gilt

$$\mathbf{l} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{B}^T \mathbf{G}_S^{-1} \mathbf{L}, \quad (8.1.4)$$

wobei die Matrizen \mathbf{M} (Gln. (7.1.1)), \mathbf{B} (Gln. (7.3.5)), \mathbf{G}_S (Gln. (7.3.22)) und \mathbf{L} (Gln. (7.4.2)) alle aus Kapitel 7 bekannt sind.

8.2 Die klassische kinetische Energie

Die klassische kinetische Energie eines Moleküls ist in Gln. (6.3.25) gegeben:

$$T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} + \frac{1}{2} \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \dot{\mathbf{d}}_{\eta} \cdot \dot{\mathbf{d}}_{\eta} + \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{d}_{\eta} \times \dot{\mathbf{d}}_{\eta}. \quad (8.2.1)$$

Wir werden zunächst Gln. (8.1.1) benutzen, um diese kinetische Energie in Abhängigkeit der Koordinaten Q_r und der Geschwindigkeiten $\dot{Q}_r = dQ_r/dt$ auszudrücken.

Zu diesem Zweck müssen wir zunächst Gln. (6.3.6) und (8.1.1) in Gln. (6.3.23) einsetzen, um die die Trägheitsmomente und Trägheitsprodukte, die in der Matrix \mathbf{I} enthalten sind, als Funktionen der Q_r -Koordinaten zu erhalten. Dieses ist im Prinzip unproblematisch, wenn auch algebraisch kompliziert. Wir werden an dieser Stelle nicht das Ergebnis angeben, aber wir kommen im Abschnitt 8.4 darauf zurück.

Gleichung (8.1.1) liefert

$$\dot{\mathbf{d}}_{\eta} = m_{\eta}^{-1/2} \sum_{r=1}^{3N-6} \mathbf{l}_{\eta,r} \dot{Q}_r, \quad (8.2.2)$$

und mit diesem Ergebnis kann man zeigen, daß

$$\frac{1}{2} \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \dot{\mathbf{d}}_{\eta} \cdot \dot{\mathbf{d}}_{\eta} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \dot{Q}_r^2 \quad (8.2.3)$$

und

$$\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{\eta=1}^N m_{\eta} \mathbf{d}_{\eta} \times \dot{\mathbf{d}}_{\eta} = \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{\eta=1}^N \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} (\mathbf{l}_{\eta,r} \times \mathbf{l}_{\eta,t}) Q_r \dot{Q}_t. \quad (8.2.4)$$

Die molekülfeste α -Komponente ($\alpha = x, y, z$) des Vektors $\sum_{\eta=1}^N \mathbf{l}_{\eta,r} \times \mathbf{l}_{\eta,t}$ nennt man eine *Coriolis-Kopplungskonstante* und bezeichnet sie mit $\zeta_{r,t}^{(\alpha)}$:

$$\zeta_{r,t}^{(\alpha)} = \sum_{\eta=1}^N (\mathbf{l}_{\eta,r} \times \mathbf{l}_{\eta,t})_{\alpha}, \quad (8.2.5)$$

$\alpha = x, y, z$. Wir erhalten dann

$$T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \dot{Q}_r^2 + \sum_{\alpha=x,y,z} \omega_{\alpha} \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \zeta_{r,t}^{(\alpha)} Q_r \dot{Q}_t. \quad (8.2.6)$$

Klassisch gilt, daß der zur Koordinate Q_r konjugierte Impuls, P_r , wie folgt gegeben ist:

$$P_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_r} = \dot{Q}_r + \sum_{\alpha=x,y,z} \omega_\alpha \sum_{t=1}^{3N-6} \zeta_{t,r}^{(\alpha)} Q_t. \quad (8.2.7)$$

Die α -Komponente J_α des klassischen Drehimpulses ist gegeben als

$$J_\alpha = \frac{\partial T}{\partial \omega_\alpha} = \sum_{\beta=x,y,z} I_{\alpha\beta} \omega_\beta + \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \zeta_{r,t}^{(\alpha)} Q_r \dot{Q}_t. \quad (8.2.8)$$

Benutzen wir Gln. (8.2.7), um einen Ausdruck für \dot{Q}_r zu erhalten, und setzen wir diesen Ausdruck in Gln. (8.2.8) ein, haben wir

$$J_\alpha - \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \zeta_{r,t}^{(\alpha)} Q_r P_t = \sum_{\beta=x,y,z} \left[I_{\alpha\beta} - \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \sum_{u=1}^{3N-6} \zeta_{r,t}^{(\alpha)} \zeta_{u,t}^{(\beta)} Q_r Q_u \right] \omega_\beta \quad (8.2.9)$$

oder

$$J_\alpha - \pi_\alpha = \sum_{\beta=x,y,z} I'_{\alpha\beta} \omega_\beta, \quad (8.2.10)$$

wobei

$$\pi_\alpha = \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \zeta_{r,t}^{(\alpha)} Q_r P_t \quad (8.2.11)$$

und

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \sum_{u=1}^{3N-6} \zeta_{r,t}^{(\alpha)} \zeta_{u,t}^{(\beta)} Q_r Q_u. \quad (8.2.12)$$

Die Größe π_α ist eine Komponente des *Schwingungs-Drehimpulses*.

Definieren wir eine 3×3 Matrix \mathbf{I}' mit Elementen $I'_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$), und definieren wir ferner die Matrix

$$\boldsymbol{\mu} = (\mathbf{I}')^{-1} \quad (8.2.13)$$

mit Elementen $\mu_{\alpha\beta}$, dann haben wir

$$\omega_\alpha = \sum_{\beta=x,y,z} \mu_{\alpha\beta} (J_\beta - \pi_\beta). \quad (8.2.14)$$

Diese Gleichung kann man nun in Gln. (8.2.6) einsetzen, und nach einigen Manipulationen erhält man den folgenden Ausdruck für die klassische kinetische Energie:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - \pi_\alpha) (J_\beta - \pi_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} P_r^2. \quad (8.2.15)$$

8.3 Der Watson-Hamiltonoperator

Die klassische kinetische Energie der Gln. (8.2.15) muß jetzt in einen quantenmechanischen Operator umgewandelt werden. Da die Eulerwinkel (θ, ϕ, χ) nicht-kartesische Koordinaten sind, muß die Umwandlung mittels des Podolsky-Tricks (Abschnitt 2.6.2) durchgeführt werden. Watson (J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* 15, 479 (1968)) hat als erster die Herleitung des Operators für die kinetische Energie in allen Einzelheiten durchgeführt. Sein Ergebnis führt zu dem folgenden molekularen Hamiltonoperator:

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} (\widehat{J}_\alpha - \widehat{\pi}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\widehat{J}_\beta - \widehat{\pi}_\beta) + \frac{1}{2} hc \sum_{r=1}^{3N-6} \omega_r \widehat{p}_r^2 \\ &- \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha=x,y,z} \mu_{\alpha\alpha} + hcV, \end{aligned} \quad (8.3.1)$$

dabei bedeuten:

\widehat{J}_α α -Komponente des Drehimpulsoperators. Das Index $\alpha = x, y, z$ bezieht sich auf die molekülfesten Achsen.

$\widehat{\pi}_\alpha = \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \zeta_{r,t}^{(\alpha)} \sqrt{\omega_t/\omega_r} q_r \widehat{p}_t$; Schwingungs-Drehimpuls.

$\zeta_{r,t}^{(\alpha)} = -\zeta_{s,t}^{(\alpha)}$ ist in Gln. (8.2.5) gegeben.

$q_r = \sqrt{\gamma_r} Q_r$; dimensionslose Normalkoordinate.

$\gamma_r = 2\pi c \omega_r / \hbar$.

$\widehat{p}_r = \widehat{P}_r / (\hbar \sqrt{\gamma_r})$; dimensionsloser konjugierter Impuls.

$\widehat{P}_r = -i\hbar \partial / \partial Q_r$; Impuls konjugiert zu Q_r .

ω_r harmonische Schwingungswellenzahl (Gln. (7.4.36)).

V die Potentialfunktion, ausgedrückt in Wellenzahleinheiten.

Die Größen $\mu_{\alpha\beta}$ sind die Elemente der Matrix $\boldsymbol{\mu}$ (Gln. (8.2.13)). Diese Matrix ist die Inverse der Matrix \mathbf{I} . Man kann zeigen, daß die Elemente $I'_{\alpha\beta}$ wie folgt gegeben sind:

$$(\mathbf{I}')_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} I_{e,\alpha\alpha} + \sum_{r=1}^{3N-6} a_r^{\alpha\beta} Q_r + \frac{1}{4} \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{\delta=x,y,z} \frac{a_r^{\alpha\delta} a_s^{\delta\beta}}{I_{e,\delta\delta}} Q_r Q_s \quad (8.3.2)$$

wobei $I_{e,\alpha\alpha}$ die Trägheitsmomente in der Gleichgewichtslage sind (siehe Gln. (6.3.24)). Wir haben hier benutzt, daß das molekülfeste Koordinatensystem im Gleichgewicht als ein Hauptachsensystem gewählt worden ist (siehe Abschnitt 6.3). In Gln. (8.3.2) ist ferner

$$a_r^{\alpha\beta} = 2 \sum_{\gamma,\delta,\epsilon=x,y,z} e_{\alpha\gamma\epsilon} e_{\beta\delta\epsilon} \sum_{\eta=1}^N m_\eta^{1/2} \mathbf{a}_{\eta\gamma} \ell_{\eta\delta,r}. \quad (8.3.3)$$

Die Elemente $e_{\alpha\beta\gamma}$ des *antisymmetrischen Einheitstensors* sind wie folgt gegeben:

$$\begin{aligned} e_{xyz} &= e_{yzx} = e_{zxy} = +1, \\ e_{xzy} &= e_{zyx} = e_{yxz} = -1. \end{aligned} \quad (8.3.4)$$

Ist $\alpha = \beta$ oder $\alpha = \gamma$ oder $\beta = \gamma$, ist $e_{\alpha\beta\gamma} = 0$.

Der Term

$$U = -\frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha=x,y,z} \mu_{\alpha\alpha} \quad (8.3.5)$$

in Gln. (8.3.1) entsteht durch die Anwendung des Podolsky-Tricks und hat kein klassisches Analogon. Dieser Term wurde zum ersten Mal von Watson hergeleitet, und man nennt ihn den *Watson U-Term*.

Man drückt gewöhnlicherweise den Hamiltonoperator durch die dimensionslosen Normalkoordinaten q_r und ihre konjugierten Impulse \hat{p}_r aus. Man kann einfach zeigen, daß man in diesen Koordinaten den Hamiltonoperator eines eindimensionalen harmonischen Oszillators (Gln. (7.4.24)) als

$$\widehat{H}_r = \frac{1}{2} h c \omega_r (\hat{p}_r^2 + q_r^2) \quad (8.3.6)$$

erhält.

Die Potentialfunktion V und die μ -Tensor-Elemente $\mu_{\alpha\beta}$ werden nun als Taylorreihen in den dimensionslosen Normalkoordinaten entwickelt. Dadurch erhält man den Hamiltonoperator als ein Polynom unendlicher Ordnung in den Operatoren \widehat{J}_α , q_r , and \hat{p}_r . Die Koeffizienten in diesem Polynom hängen von den Gleichgewichts-Trägheitsmomenten $I_{e,\alpha\alpha}$, von den Zetakonstanten $\zeta_{r,t}^{(\alpha)}$, von den Konstanten $a_r^{\alpha\beta}$ und von den Potentialkonstanten von V ab.

8.4 Die Entwicklung der kinetischen Energie

Wir führen die folgenden Matrizen in Gln. (8.3.1) ein:

$$\mathbf{a}_r = \begin{Bmatrix} a_r^{xx} & a_r^{xy} & a_r^{xz} \\ a_r^{xy} & a_r^{yy} & a_r^{yz} \\ a_r^{xz} & a_r^{yz} & a_r^{zz} \end{Bmatrix}, \quad (8.4.1)$$

$$\mathbf{I}^0 = \begin{Bmatrix} I_{e,xx} & 0 & 0 \\ 0 & I_{e,yy} & 0 \\ 0 & 0 & I_{e,zz} \end{Bmatrix}, \quad (8.4.2)$$

und

$$\mathbf{b}_r = (\mathbf{I}^0)^{-\frac{1}{2}} \mathbf{a}_r (\mathbf{I}^0)^{-\frac{1}{2}}. \quad (8.4.3)$$

Mit diesen Definitionen können wir die Matrix \mathbf{I}' als

$$\begin{aligned} \mathbf{I}' &= \mathbf{I}^0 + \sum_{r=1}^{3N-6} \mathbf{a}_r Q_r + \frac{1}{4} \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \mathbf{a}_r (\mathbf{I}^0)^{-1} \mathbf{a}_s Q_r Q_s \\ &= (\mathbf{I}^0)^{\frac{1}{2}} \left\{ \mathbf{E} + \sum_{r=1}^{3N-6} \mathbf{b}_r Q_r + \frac{1}{4} \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \mathbf{b}_r \mathbf{b}_s Q_r Q_s \right\} (\mathbf{I}^0)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (8.4.4)$$

ausdrücken, wobei \mathbf{E} eine 3×3 Einheitsmatrix ist.

Da die beiden Matrizen \mathbf{b}_r und \mathbf{E} kommutieren, haben wir

$$\mathbf{I}' = (\mathbf{I}^0)^{\frac{1}{2}} \left\{ \mathbf{E} + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \mathbf{b}_r Q_r \right\}^2 (\mathbf{I}^0)^{\frac{1}{2}}, \quad (8.4.5)$$

so daß

$$\boldsymbol{\mu} = (\mathbf{I}^0)^{-\frac{1}{2}} \left\{ \mathbf{E} + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \mathbf{b}_r Q_r \right\}^{-2} (\mathbf{I}^0)^{-\frac{1}{2}}. \quad (8.4.6)$$

Wir entwickeln die Matrix $\left\{ \mathbf{E} + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \mathbf{b}_r Q_r \right\}^{-2}$ in einer gewöhnlichen Binomialentwicklung

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu} &= (\mathbf{I}^0)^{-\frac{1}{2}} \left\{ \mathbf{E} - \sum_{r=1}^{3N-6} \mathbf{b}_r Q_r + \frac{3}{4} \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \mathbf{b}_r \mathbf{b}_s Q_r Q_s \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \mathbf{b}_r \mathbf{b}_s \mathbf{b}_t Q_r Q_s Q_t + \dots \right\} (\mathbf{I}^0)^{-\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (8.4.7)$$

Diese Reihe kann nun als eine Entwicklung in den dimensionslosen Normalkoordinaten geschrieben werden:

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{r=1}^{3N-6} \boldsymbol{\mu}_r q_r + \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \boldsymbol{\mu}_{rs} q_r q_s + \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \boldsymbol{\mu}_{rst} q_r q_s q_t + \dots, \quad (8.4.8)$$

wobei die Matrizen $\boldsymbol{\mu}_r$, $\boldsymbol{\mu}_{rs}$, $\boldsymbol{\mu}_{rst}$ etc. durch die Matrizen \mathbf{a}_r ausgedrückt werden können:

$$\boldsymbol{\mu}_r = -\gamma_r^{-\frac{1}{2}} (\mathbf{I}^0)^{-1} \mathbf{a}_r (\mathbf{I}^0)^{-1}, \quad (8.4.9)$$

$$\boldsymbol{\mu}_{rs} = \frac{3}{4} \gamma_r^{-\frac{1}{2}} \gamma_s^{-\frac{1}{2}} (\mathbf{I}^0)^{-1} \mathbf{a}_r (\mathbf{I}^0)^{-1} \mathbf{a}_s (\mathbf{I}^0)^{-1}, \quad (8.4.10)$$

$$\boldsymbol{\mu}_{rst} = -\frac{1}{2} \gamma_r^{-\frac{1}{2}} \gamma_s^{-\frac{1}{2}} \gamma_t^{-\frac{1}{2}} (\mathbf{I}^0)^{-1} \mathbf{a}_r (\mathbf{I}^0)^{-1} \mathbf{a}_s (\mathbf{I}^0)^{-1} \mathbf{a}_t (\mathbf{I}^0)^{-1} \quad (8.4.11)$$

und so weiter. Die Elemente $\mu_r^{\alpha\beta}$, $\mu_{rs}^{\alpha\beta}$, $\mu_{rst}^{\alpha\beta}$... der Matrizen $\boldsymbol{\mu}_r^{\alpha\beta}$, $\boldsymbol{\mu}_{rs}^{\alpha\beta}$, $\boldsymbol{\mu}_{rst}^{\alpha\beta}$... können durch Matrixmultiplikation ermittelt werden:

$$\mu_r^{\alpha\beta} = -\frac{1}{\sqrt{\gamma_r}} \frac{a_r^{\alpha\beta}}{I_{e,\alpha\alpha} I_{e,\beta\beta}}, \quad (8.4.12)$$

$$\mu_{rs}^{\alpha\beta} = \frac{3}{4} \frac{1}{\sqrt{\gamma_r}} \frac{1}{\sqrt{\gamma_s}} \sum_{\delta=x,y,z} \frac{a_r^{\alpha\delta} a_s^{\delta\beta}}{I_{e,\alpha\alpha} I_{e,\delta\delta} I_{e,\beta\beta}}, \quad (8.4.13)$$

$$\mu_{rst}^{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\gamma_r}} \frac{1}{\sqrt{\gamma_s}} \frac{1}{\sqrt{\gamma_t}} \sum_{\delta=x,y,z} \sum_{\epsilon=x,y,z} \frac{a_r^{\alpha\delta} a_s^{\delta\epsilon} a_t^{\epsilon\beta}}{I_{e,\alpha\alpha} I_{e,\delta\delta} I_{e,\epsilon\epsilon} I_{e,\beta\beta}}, \quad (8.4.14)$$

und so weiter.

8.5 Die Entwicklung der Potentialfunktion

Die Potentialfunktion V wird als eine Taylor'sche Reihe in den dimensionslosen Normalkoordinaten ausgedrückt. Wir schreiben V als

$$\begin{aligned} hcV = hc \sum_{n=2}^{\infty} V_n &= \frac{1}{2} hc \sum_{r=1}^{3N-6} \omega_r q_r^2 + \frac{1}{6} hc \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \phi_{rst} q_r q_s q_t \\ &+ \frac{1}{24} hc \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \sum_{u=1}^{3N-6} \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u + \dots \end{aligned} \quad (8.5.1)$$

Hier ist ϕ_{rst} eine kubisch anharmonische Potentialkonstante, ϕ_{rstu} ist eine quartisch anharmonische Potentialkonstante, und so weiter. Die Potentialkonstanten sind definiert als

$$\phi_{rst} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_r \partial q_s \partial q_t} \right)_{\text{eq}}, \quad (8.5.2)$$

$$\phi_{rstu} = \left(\frac{\partial^4 V}{\partial q_r \partial q_s \partial q_t \partial q_u} \right)_{\text{eq}} \quad (8.5.3)$$

und so weiter, und sie haben alle Wellenzahleinheiten (cm^{-1}). Die numerischen Faktoren in der Entwicklung werden eingeführt, damit keine Begrenzungen der Summationsindizes notwendig werden. Hoy *et al.* (A. R. Hoy, I. M. Mills und G. Strey, *Mol. Phys.* 24, 1265 (1972)) geben Ausdrücke für die Parameter $\phi_{rs\dots}$ in Abhängigkeit der Koeffizienten einer Entwicklung von V in den geometrisch definierten Koordinaten ($\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2, \mathcal{R}_3, \mathcal{R}_4, \dots, \mathcal{R}_{3N-6}$) (siehe Abschnitt 7.2).

8.6 Die Entwicklung des Hamiltonoperators

Wenn wir die Entwicklungen für μ (Gln. (8.4.8)) und V (Gln. (8.5.1)) in den Ausdruck für \widehat{H} [Eq. (8.3.1)] einsetzen, erhalten wir \widehat{H} als die Summe unendlich vieler Teiloperatoren. Jeder Teiloperator ist ein Produkt von Schwingungsoperatoren q_r oder \widehat{p}_r und Rotationsoperatoren \widehat{J}_α . Wir schreiben nun den Gesamtoperator \widehat{H} als

$$\widehat{H} = \sum_{m=0}^2 \sum_{n=0}^{\infty} \widehat{h}_{n,m}, \quad (8.6.1)$$

wobei wir den Operator $\widehat{h}_{n,m}$ symbolisch als

$$\widehat{h}_{n,m} = (q_r, \widehat{p}_r)^n \widehat{J}_\alpha^m \quad (8.6.2)$$

schreiben können. Das heißt, der Operator $\widehat{h}_{n,m}$ enthält alle Teiloperatoren in \widehat{H} , die Produkte von n q_r - oder \widehat{p}_r -Faktoren und m \widehat{J}_α -Faktoren sind. In Gln. (8.6.1) haben wir berücksichtigt, daß m nach Gln. (8.3.1) nur die Werte 0, 1 und 2 annehmen kann, während n alle nicht-negativen Werte annehmen kann.

Die Operatoren $\widehat{h}_{n,0}$ enthalten nur Schwingungsoperatoren und sind im Operator

$$\widehat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \widehat{h}_{n,0} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} \mu_{\alpha\beta} \widehat{\pi}_\alpha \widehat{\pi}_\beta + \frac{1}{2} hc \sum_{r=1}^{3N-6} \omega_r \widehat{p}_r^2 - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha=x,y,z} \mu_{\alpha\alpha} + hcV \quad (8.6.3)$$

zu finden. Bei der Herleitung der Gln. (8.6.3) haben wir die Tatsache benutzt, daß

$$\sum_{\alpha=x,y,z} \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\alpha = \sum_{\alpha=x,y,z} \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \quad (8.6.4)$$

[J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* 15, 479 (1968)]. Terme n 'ter Ordnung in den Normalkoordinaten, die vom Pseudopotential $U = -\frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha=x,y,z} \mu_{\alpha\alpha}$ stammen, werden normalerweise dem Operator $\hat{h}_{n+4,0}$ zugeordnet.

Alle Operatoren $\hat{h}_{n,1}$ enthalten genau einen \hat{J}_α -Faktor und entstammen den Termen:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_1 &= \sum_{n=2}^{\infty} \hat{h}_{n,1} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} \left(\hat{J}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta + \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{J}_\beta \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} \mu_{\alpha\beta} \left(\hat{J}_\alpha \hat{\pi}_\beta + \hat{\pi}_\alpha \hat{J}_\beta \right), \end{aligned} \quad (8.6.5)$$

da der Schwingungs-Drehimpuls π_α eine Linearkombination von Produkten $q_r \hat{p}_s$ ist. Wir haben wieder Gln. (8.6.4) benutzt.

Schließlich erhalten wir die Operatoren $\hat{h}_{n,2}$ aus den Termen:

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{h}_{n,2} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} \mu_{\alpha\beta} \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta. \quad (8.6.6)$$

Die Tabelle 8.1 gibt Ausdrücke für die Operatoren $\hat{h}_{n,m}$ mit kleinen Werten von n und m .

Die *Größenordnung* L eines Operators $\hat{h}_{n,m}$ ist so definiert, daß der Beitrag dieses Operators zur Rotations-Schwingungsenergie von der Größenordnung

$$\Delta E_{n,m} \sim \kappa^L \omega \quad (8.6.7)$$

ist. Die Größe ω ist eine typische harmonische Schwingungswellenzahl ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) und κ ist der Born-Oppenheimer Entwicklungsparameter

$$\kappa = \sqrt[4]{\frac{m_e}{M_N}} \approx 0.1. \quad (8.6.8)$$

In Gln. (8.6.8) ist m_e die Elektronenmasse und M_N ist eine typische Kernmasse.

Tabelle 8.1: Teiloperatoren $\hat{h}_{n,m} = (q_r, \hat{p}_r)^n \hat{J}_\alpha^m$ im Rotations-Schwingungs-Hamiltonoperator.

$$\begin{aligned} \hat{h}_{2,0} &= \frac{1}{2}hc \sum_{r=1}^{3N-6} \omega_r (\hat{p}_r^2 + q_r^2) \\ \hat{h}_{3,0} &= \frac{1}{6}hc \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \phi_{rst} q_r q_s q_t \\ \hat{h}_{4,0} &= \frac{1}{24}hc \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \sum_{u=1}^{3N-6} \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{\hat{\pi}_\alpha^2}{I_\alpha^0} \\ \hat{h}_{5,0} &= \frac{1}{120}hc \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \sum_{u=1}^{3N-6} \sum_{v=1}^{3N-6} \phi_{rstuv} q_r q_s q_t q_u q_v \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} \sum_{r=1}^{3N-6} \mu_r^{\alpha\beta} q_r \hat{\pi}_\alpha \hat{\pi}_\beta - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{r=1}^{3N-6} \mu_r^{\alpha\alpha} q_r \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{h}_{2,1} &= -\hbar^2 \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{\hat{\pi}_\alpha \hat{J}_\alpha}{I_\alpha^0} \\ \hat{h}_{3,1} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} \sum_{r=1}^{3N-6} \mu_r^{\alpha\beta} q_r (\hat{\pi}_\alpha \hat{J}_\beta + \hat{\pi}_\beta \hat{J}_\alpha) \\ \hat{h}_{4,1} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \mu_{rs}^{\alpha\beta} q_r q_s (\hat{\pi}_\alpha \hat{J}_\beta + \hat{\pi}_\beta \hat{J}_\alpha) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{h}_{0,2} &= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{\hat{J}_\alpha^2}{I_{e,\alpha\alpha}} \\ \hat{h}_{1,2} &= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} \sum_{r=1}^{3N-6} \mu_r^{\alpha\beta} q_r \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta \\ \hat{h}_{2,2} &= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \mu_{rs}^{\alpha\beta} q_r q_s \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta \\ \hat{h}_{3,2} &= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} \sum_{r=1}^{3N-6} \sum_{s=1}^{3N-6} \sum_{t=1}^{3N-6} \mu_{rst}^{\alpha\beta} q_r q_s q_t \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta \end{aligned}$$

Es gibt zwei verbreitete Verfahren für die Zuordnung der Größenordnung eines Operators: Oka [T. Oka, *J. Chem. Phys.* 47, 5410 (1967)] definiert

$$L = n + 2m - 2, \quad (8.6.9)$$

und Goldsmith *et al.* [M. Goldsmith, G. Amat und H. H. Nielsen, *J. Chem. Phys.* 24, 1178 (1956)] definieren

$$L = n + m - 2. \quad (8.6.10)$$

Oka's Abschätzung der Größenordnung basiert auf der Entwicklung des

Tabelle 8.2: Der Rotations-Schwingungs-Hamiltonoperator nach Größenordnung

| Order L | Oka: $L = n + 2m - 2$ | Goldsmith <i>et al.</i> : $L = n + m - 2$ |
|-----------|---|---|
| 0 | $\widehat{H}_0 = \widehat{h}_{2,0}$ | $\widehat{H}_0 = \widehat{h}_{2,0} + \widehat{h}_{0,2}$ |
| 1 | $\widehat{H}_1 = \widehat{h}_{3,0}$ | $\widehat{H}_1 = \widehat{h}_{3,0} + \widehat{h}_{2,1} + \widehat{h}_{1,2}$ |
| 2 | $\widehat{H}_2 = \widehat{h}_{4,0} + \widehat{h}_{2,1} + \widehat{h}_{0,2}$ | $\widehat{H}_2 = \widehat{h}_{4,0} + \widehat{h}_{3,1} + \widehat{h}_{2,2}$ |
| 3 | $\widehat{H}_3 = \widehat{h}_{5,0} + \widehat{h}_{3,1} + \widehat{h}_{1,2}$ | $\widehat{H}_3 = \widehat{h}_{5,0} + \widehat{h}_{4,1} + \widehat{h}_{3,2}$ |
| | \vdots | \vdots |
| L | $\widehat{H}_L = \widehat{h}_{L+2,0} + \widehat{h}_{L,1} + \widehat{h}_{L-2,2}$ | $\widehat{H}_L = \widehat{h}_{L+2,0} + \widehat{h}_{L+1,1} + \widehat{h}_{L,2}$ |

Rotations-Schwingungshamiltonoperatoren, die von Born und Oppenheimer [M. Born und R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927)] durchgeführt wurde. Sie nahmen an, daß die Größenordnung einer Rotationskonstante $\kappa^2\omega$ beträgt, das heißt $E_{\text{rot}}/E_{\text{vib}} \approx \kappa^2$.

Mit der Oka'schen Definition wird

$$\widehat{h}_{n,2} \sim \kappa^2 \widehat{h}_{n,1} \sim \kappa^4 \widehat{h}_{n,0}, \quad (8.6.11)$$

während wir mit der Definition von Goldsmith *et al.*

$$\widehat{h}_{n,2} \sim \kappa \widehat{h}_{n,1} \sim \kappa^2 \widehat{h}_{n,0} \quad (8.6.12)$$

erhalten.

Die Definition von Goldsmith *et al.* bewirkt, daß die Operatoren $\widehat{h}_{2,0}$ und $\widehat{h}_{0,2}$ (Tabelle 8.1), das heißt, die Hamiltonoperatoren des harmonischen Oszillators und des starren Rotators, beide $L = 0$ erhalten. Oka's Definition erzeugt $L = 2$ für den Hamiltonoperator des starren Rotators.

Mit beiden Definitionen schreiben wir den Hamiltonoperator als

$$\widehat{H} = \sum_{L=0}^{\infty} \widehat{H}_L, \quad (8.6.13)$$

wobei der Operator \widehat{H}_L die Größenordnung $\kappa^L \omega$ hat. Tabelle 8.2 gibt die formalen Ausdrücke für die \widehat{H}_L -Operatoren gemäß beider Definitionen.

Kapitel 9

Rotations-Schwingungsenergien

9.1 Rotations-Schwingungs-Zustände

Im Kapitel 8 haben wir den vollständigen Rotations-Schwingungs-Hamiltonoperator eines Moleküls beschrieben, und wir haben diesen Hamiltonoperator als eine Taylor-Reihe in den Schwingungskordinaten entwickelt. Wir müssen nun die Eigenwerte und Eigenfunktionen dieses Hamiltonoperators berechnen. Wir benutzen hier das im Abschnitt 2.10 geschilderte allgemeine Prinzip: die Wellenfunktionen werden als Linearkombinationen bekannter Basisfunktionen entwickelt.

Als Basisfunktionen für das Rotations-Schwingungs-Problem benutzen wir Produkte von Schwingungs- und Rotationsfunktionen. Die Schwingungsfunktionen sind die in der harmonischen Näherung (Kapitel 7) hergeleiteten Eigenfunktionen des Schwingungs-Hamiltonoperators, und die Rotationsfunktionen sind die im Kapitel 4 eingeführten Eigenfunktionen $|J, k, m\rangle$ der Operatoren $\hat{\mathbf{J}}^2$, \hat{J}_Z und \hat{J}_z (siehe Gln. (4.4.9)). Die harmonischen Schwingungs-Wellenfunktionen sind für ein asymmetrisches Kreiselmolekül in der Gln. (7.4.34) gegeben, während die analogen Funktionen für ein lineares Molekül in der Gln. (7.5.4) zu finden sind. Für ein symmetrisches Kreiselmolekül haben die Funktionen dieselbe Form wie die Funktionen für ein lineares Molekül. Wir haben hier nicht eine allgemeine Funktion für ein symmetrisches Kreiselmolekül angeführt, aber in Gln. (7.5.7) findet sich diese Funktion für das CH_3F -Molekül. Die harmonischen Schwingungs-Wellenfunktionen eines symmetrischen Kreiselmoleküls und eines linearen Moleküls werden von v - und ℓ -Quantenzahlen gekennzeichnet (siehe die Abschnitte 7.5.2 und 7.5.3), während

die eines asymmetrischen Kreismoleküls nur von v -Quantenzahlen gekennzeichnet werden (siehe Abschnitt 7.5.1). Für ein willkürliches Molekül schreiben wir die Gesamtheit aller auftretenden v -Quantenzahlen als $V = (v_1, v_2, v_3, \dots)$, und für ein symmetrisches Kreismolekül oder ein lineares Molekül schreiben wir die Gesamtheit aller auftretenden ℓ -Quantenzahlen als $L = (\ell_k, \ell_{k+1}, \ell_{k+2}, \dots)$. Wir können dann eine harmonische Schwingungs-Wellenfunktion eines willkürlichen Moleküls als $|VL\rangle$ bezeichnen, wenn auch die ℓ -Quantenzahlen für einen asymmetrischen Kreisel nicht existieren.

Man kann nun zeigen, daß die Gesamtheit aller Funktionen

$$|VLJkm\rangle = |VL\rangle |J, k, m\rangle \quad (9.1.1)$$

ein vollständiges Funktionensystem im Sinne der Abschnitte 2.8 und 2.10 bildet, wenn alle v -Quantenzahlen, alle ℓ -Quantenzahlen und die Quantenzahlen J, k und m über ihre Definitionsbereiche variieren.

Wir wollen also die Eigenfunktionen $|\psi_{\text{rot-vib}}^{(w)}\rangle$ des Rotations-Schwingungs-Hamiltonoperators \widehat{H} (Gln. (8.3.1)) als Linearkombinationen dieser Funktionen schreiben:

$$|\psi_{\text{rot-vib}}^{(w)}\rangle = \sum_V \sum_L \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{k=-J}^J \sum_{m=-J}^J c_{VLJkm}^{(w)} |VLJkm\rangle, \quad (9.1.2)$$

wobei $\sum_V \sum_L$ symbolisieren, daß wir über jede v -Quantenzahl $v_r = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, und über jede ℓ -Quantenzahl $\ell_s = -v_s, -v_s + 2, -v_s + 4, \dots, v_s$, summieren. Der Index w kennzeichnet die Eigenfunktion.

Man kann zeigen, daß J und m gute Quantenzahlen sind (siehe Abschnitt 4.5.5), und damit läßt sich Gln. (9.1.2) als

$$|\psi_{\text{rot-vib}}^{(w,J,m)}\rangle = \sum_V \sum_L \sum_{k=-J}^J c_{VLJkm}^{(w)} |VLJkm\rangle \quad (9.1.3)$$

schreiben. Wie im Abschnitt 2.10 beschrieben, führt der Ansatz der Gln. (9.1.3) dazu, daß die Rotations-Schwingungsenergien als die Eigenwerte einer Matrix berechnet werden. Die entsprechenden Eigenvektoren enthalten dann die Entwicklungskoeffizienten $c_{VLJkm}^{(w)}$. Die Diagonalisierung dieser Matrix kann separat für jeden J -Wert durchgeführt werden, und die Matrixelemente (und damit die Energie) hängen nicht von m ab, so daß man für jeden J -Wert $2J + 1$ identische Matrixblöcke erhält. Natürlich muß man dann nur einen von diesen Blöcken diagonalisieren. Für diese Berechnung benötigt man die Matrixelemente $\langle V'L'Jk'm | \widehat{H} | VLJkm \rangle$. Wenn wir

\widehat{H} als eine abgebrochene Taylor-Reihe in den Schwingungskordinaten darstellen (Kapitel 8), sind diese Matrixelemente als geschlossene, analytische Ausdrücke gegeben. Wir werden hier nicht näher auf die genaue Form dieser Ausdrücke eingehen. Ferner benötigen wir die Überlappungsintegrale $\langle V'L'Jk'm | VLJkm \rangle$. Diese sind gegeben als

$$\langle V'L'Jk'm | VLJkm \rangle = \delta_{V'V} \delta_{L'L} \delta_{k'k}. \quad (9.1.4)$$

Man könnte also nun die Matrixdarstellung von \widehat{H} aufstellen und mit einem digitalen Rechner numerisch diagonalisieren. Um Ausdrücke für die molekulare Rotations-Schwingungs-Energie zu erhalten, die bei der Analyse von experimentellen Spektren von Nutzen sind, führt man in der theoretischen Spektroskopie traditionell diese Diagonalisierung mittels Störungstheorie (Abschnitt 2.12) durch. Um dieses Verfahren zu verstehen, werden wir es im Abschnitt 9.2 zunächst für ein zweiatomiges Molekül anwenden. Erst werden wir jedoch die Besonderheiten der linearen Moleküle kurz erörtern.

9.1.1 Lineare Moleküle

Die besonderen Verhältnisse bei der Schwingung eines linearen, mehratomigen Moleküls wurden bereits im Abschnitt 7.5.2 diskutiert. Es wurde festgestellt, daß die hier entwickelte Theorie für nicht-lineare Moleküle nicht ohne weiteres auf ein lineares Molekül übertragbar ist. In einer komplizierten Herleitung kann man zeigen, daß man den Rotations-Schwingungs-Hamiltonoperator für ein lineares Molekül im wesentlichen dadurch erhält, daß man in Gln. (8.3.1) die Größe $\widehat{J}_z - \widehat{\pi}_z = 0$ setzt und die Summen über Normalkoordinatenindices so erweitert, daß die Indices die Werte $1, 2, 3, \dots, 3N - 5$ annehmen. Die Tatsache, daß wir ein lineares Molekül mittels $3N - 5$ Normalkoordinaten und 2 Rotationskoordinaten beschreiben, wurde schon im Abschnitt 7.5.2 begründet.

Durch die Knickschwingungen des linearen Moleküls entsteht eine Drehimpulskomponente \widehat{J}_z entlang der molekülfesten z -Achse (die in der Gleichgewichtslage mit der Molekülachse zusammenfällt). Man kann nun weiter zeigen, daß die Operatorbedingung $\widehat{J}_z - \widehat{\pi}_z = 0$ zur folgenden Definition der Quantenzahl k für ein lineares Molekül führt:

$$k = \sum_{s=N}^{2N-3} \ell_s \equiv \ell. \quad (9.1.5)$$

Wegen dieser Bedingung kann eine allgemeine Wellenfunktion für ein lineares Mo-

lekül wie folgt entwickelt werden:

$$|\psi_{\text{rot-vib}}^{(w,J,m)}\rangle = \sum_V \sum_L c_{VLJ\ell m}^{(w)} |VLJ\ell m\rangle. \quad (9.1.6)$$

Im Vergleich zur Gln. (9.1.3) verschwindet also die Summe über k , da der k -Wert schon vom L -Wert bestimmt ist. Die Matrixdarstellung des Rotations-Schwingungs-Hamiltonoperators eines linearen Moleküls wird also in einem Basissatz von Funktionen $|VLJ\ell m\rangle$ diagonalisiert.

9.2 Das zweiatomige Molekül II

Der Rotations-Schwingungs-Hamiltonoperator eines zweiatomigen Moleküls ist in Gln. (3.2.16) gegeben:

$$\widehat{H}_{\text{rel}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \widehat{\mathbf{J}}^2 + V(r). \quad (9.2.1)$$

Wir bezeichnen die Eigenfunktionen dieses Operators als $\psi_{\text{rel}}(r, \theta, \phi)$:

$$\widehat{H}_{\text{rel}}\psi_{\text{rel}} = E_{\text{rel}}\psi_{\text{rel}}. \quad (9.2.2)$$

Wir können unmittelbar zeigen, daß die Funktionen

$$\phi_{\text{rot-vib}}(r, \theta, \phi) = r\psi_{\text{rel}}(r, \theta, \phi) \quad (9.2.3)$$

Eigenfunktionen des Hamiltonoperators

$$\widehat{H}_{\text{rot-vib}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2\mu r^2} \widehat{\mathbf{J}}^2 + V(r) \quad (9.2.4)$$

sind (siehe auch Abschnitt 3.3). Dabei ist das quantenmechanische Volumenelement als $dr \sin\theta d\theta d\phi$ gewählt.

Wir werden jetzt den Hamiltonoperator des zweiatomigen Moleküls als eine Taylor-Reihe in der Schwingungskordinate entwickeln, genau wie wir in den Abschnitten 8.4 und 8.5 den Hamiltonoperator eines willkürlichen Moleküls in den Normalkoordinaten entwickelten. Der Rotationsteil des Hamiltonoperators in Gln. (9.2.4) ist der Term $\frac{1}{2\mu r^2} \widehat{\mathbf{J}}^2$. Wir können den Koeffizienten $\frac{1}{2\mu r^2}$ des Drehimpulsoperators $\widehat{\mathbf{J}}^2$ als das einzige existierende μ -Tensor-Element betrachten. Wir schreiben diese Größe als

$$\frac{1}{2\mu r^2} = \frac{1}{2\mu(r_e + \Delta r)^2}, \quad (9.2.5)$$

wobei r_e der Gleichgewichtswert des Kernabstandes ist, und entwickeln sie als eine Taylor-Reihe:

$$\frac{1}{2\mu(r_e + \Delta r)^2} = \frac{1}{2\mu r_e^2} \left\{ 1 - 2 \left(\frac{\Delta r}{r_e} \right) + 3 \left(\frac{\Delta r}{r_e} \right)^2 - 4 \left(\frac{\Delta r}{r_e} \right)^3 + \dots \right\}. \quad (9.2.6)$$

Ferner entwickeln wir die Potentialfunktion als eine Taylor-Reihe:

$$V(r) = \frac{1}{2} k \Delta r^2 + \frac{1}{6} k_3 \Delta r^3 + \frac{1}{24} k_4 \Delta r^4 + \dots \quad (9.2.7)$$

Im Kapitel 3 behandelten wir die Rotation und Schwingung des zweiatomigen Moleküls in einer ersten, groben Näherung. Diese Näherung bestand darin, daß wir in den beiden Taylor-Entwicklungen der Gleichungen (9.2.6) und (9.2.7) nur den jeweils ersten, von Null verschiedenen Term berücksichtigten. Für die Gln. (9.2.6) ist das der Term $\frac{1}{2\mu r_e^2}$ und für Gln. (9.2.7) ist es der Term $\frac{1}{2} k \Delta r^2$. Dadurch erhalten wir den *Hamiltonoperator Nullter Ordnung*

$$\widehat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2} k \Delta r^2 + \frac{1}{2\mu r_e^2} \widehat{\mathbf{J}}^2. \quad (9.2.8)$$

Ausgedrückt durch die dimensionslose Normalkoordinate

$$q = \sqrt[4]{\frac{k\mu}{\hbar^2}} \Delta r \quad (9.2.9)$$

mit konjugiertem Impuls

$$\widehat{p} = -i \frac{\partial}{\partial q} \quad (9.2.10)$$

erhalten wir \widehat{H}_0 als

$$\widehat{H}_0 = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left[-\frac{1}{2} \{ \widehat{p}^2 + q^2 \} \right] + \frac{1}{2\mu r_e^2} \widehat{\mathbf{J}}^2. \quad (9.2.11)$$

Im Kapitel 3 haben wir gezeigt, wie wir das Eigenwertproblem

$$\widehat{H}_0 \phi_{vJm}^{(0)}(q, \theta, \phi) = E_{vJ}^{(0)} \phi_{vJm}^{(0)}(q, \theta, \phi) \quad (9.2.12)$$

exakt lösen können. Die Eigenfunktionen sind in Gln. (3.5.4) gegeben (wobei wir den in Gln. (9.2.3) eingeführten r -Faktor berücksichtigt haben):

$$\phi_{vJm}^{(0)}(r, \theta, \phi) = \phi_v(q) Y_{Jm}(\theta, \phi) = |v; Jm\rangle, \quad (9.2.13)$$

wobei $\phi_v(q)$ eine Eigenfunktion des eindimensionalen harmonischen Oszillators ist, und $Y_{Jm}(\theta, \phi)$ eine Kugelfunktion ist. Die Eigenwerte sind in Gln. (3.5.5) gegeben:

$$E_{vJ}^{(0)} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} J(J+1). \quad (9.2.14)$$

Im Abschnitt 3.5 erörterten wir, daß die Rotations-Schwingungsenergie durch Gln. (3.5.12) gegeben ist:

$$T_{vJ} = T_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots, \quad (9.2.15)$$

wobei

$$\begin{aligned} T_v &= \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \\ B_v &= B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B^{(2)} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \\ D_v &= D_e + D^{(1)} \left(v + \frac{1}{2} \right) + D^{(2)} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \end{aligned} \quad (9.2.16)$$

und daß Gln. (9.2.14) offensichtlich die ersten Terme dieser Entwicklung enthält, wobei

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (9.2.17)$$

und

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}. \quad (9.2.18)$$

Wie erhalten wir die Terme höherer Ordnung der Gln. (9.2.14)? Wir werden dieses dadurch untersuchen, daß wir eine Näherung betrachten, bei welcher der Hamiltonoperator als

$$\begin{aligned} \widehat{H}_1 &= \widehat{H}_0 - \frac{1}{\mu r_e^3} \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{k\mu}} q \widehat{\mathbf{J}}^2 \\ &= \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left[-\frac{1}{2} \{ \widehat{p}^2 + q^2 \} \right] + \frac{1}{2\mu r_e^2} \widehat{\mathbf{J}}^2 \\ &\quad - \frac{1}{\mu r_e^3} \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{k\mu}} q \widehat{\mathbf{J}}^2, \end{aligned} \quad (9.2.19)$$

gegeben ist. Das heißt, wir berücksichtigen die beiden ersten Terme der Gln. (9.2.6) und den ersten Term der Gln. (9.2.7).

Wir wollen die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators \widehat{H}_1 als Linearkombinationen der Funktionen nullter Ordnung, $\phi_{vJm}^{(0)}(r, \theta, \phi) = |v; Jm\rangle$ (Gln. (9.2.13)) ansetzen. Das heißt, die Lösungen des Schrödingerproblems

$$\widehat{H}_1\psi_n(r, \theta, \phi) = E_n\psi_n(r, \theta, \phi) \quad (9.2.20)$$

werden als

$$\psi_n(r, \theta, \phi) = \sum_{v=0}^{\infty} \sum_{J=0}^{\infty} c_{n,vJm} \phi_{vJm}^{(0)}(r, \theta, \phi) \quad (9.2.21)$$

ausgedrückt.

Wir benutzen die Theorie aus Abschnitt 2.10 und müssen folglich die Matrixdarstellung des Operators \widehat{H}_1 im Basissatz $|v; Jm\rangle$, das heißt, die Matrixelemente $\langle v'; J'm' | \widehat{H}_1 | v; Jm \rangle$, berechnen. Wir benutzen die folgenden Tatsachen:

- $|v; Jm\rangle$ ist eine Eigenfunktion des Operators \widehat{H}_0 [Gln. (9.2.12)].
- der Operator $\widehat{\mathbf{J}}^2$ erfüllt die Gleichung

$$\widehat{\mathbf{J}}^2 Y_{Jm}(\theta, \phi) = \hbar^2 J(J+1) Y_{Jm}(\theta, \phi), \quad (9.2.22)$$

so daß seine Matrixelemente

$$\langle Y_{J'm'} | \widehat{\mathbf{J}}^2 | Y_{Jm} \rangle = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{J'm'}^*(\theta, \phi) \widehat{\mathbf{J}}^2 Y_{Jm}(\theta, \phi) \quad (9.2.23)$$

nur ungleich Null sind, wenn $J' = J$ und $m' = m$:

$$\langle Y_{J'm'} | \widehat{\mathbf{J}}^2 | Y_{Jm} \rangle = \delta_{J'J} \delta_{m'm} \hbar^2 J(J+1). \quad (9.2.24)$$

Man sagt, daß die Matrixelemente *diagonal* in J and m sind.

- die Matrixelemente des Operators q ,

$$\langle v|q|v'\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_v(q)^* q \phi_{v'}(q) dq, \quad (9.2.25)$$

sind fast alle Null. Nur in zwei Fällen, wenn $v' = v \pm 1$, sind die Matrixelemente ungleich Null und gegeben als

$$\langle v|q|v+1\rangle = \sqrt{(v+1)/2} \quad (9.2.26)$$

und

$$\langle v|q|v-1\rangle = \sqrt{v/2}. \quad (9.2.27)$$

Wir können nun zeigen, daß die einzigen von Null verschiedenen Matrixelemente des Operators \widehat{H}_1

$$\langle v; Jm | \widehat{H}_1 | v; Jm \rangle = E_{vJ}^{(0)} = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + hcB_e J(J+1), \quad (9.2.28)$$

$$\langle v+1; Jm | \widehat{H}_1 | v; Jm \rangle = -\frac{\hbar^2}{\mu r_e^3} \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{k\mu}} \sqrt{(v+1)/2} J(J+1) \quad (9.2.29)$$

und

$$\langle v-1; Jm | \widehat{H}_1 | v; Jm \rangle = -\frac{\hbar^2}{\mu r_e^3} \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{k\mu}} \sqrt{v/2} J(J+1) \quad (9.2.30)$$

sind. Mit diesen Matrixelementen können wir die Matrixdarstellung des Operators \widehat{H}_1 konstruieren. Die Matrixelemente sind diagonal in J and m , und sie hängen nicht von m ab. Folglich spaltet die Matrixdarstellung von \widehat{H}_1 in einzelne Blöcke auf, wobei jeder Block von seinem J - und m -Wert gekennzeichnet wird. Für jeden J -Wert erhält man $2J+1$ identische m -Blöcke entsprechend den $2J+1$ erlaubten m -Werten $-J, -J+1, \dots, J-1, J$. Wir können die einzelnen J -Blöcke unabhängig voneinander diagonalisieren und für jeden J -Wert müssen wir nur Berechnungen für einen m -Wert, z. B. $m=0$, ausführen. Mit der Notation

$$H_{v'J'm';vJm} = \langle v'; J'm' | \widehat{H}_1 | v; Jm \rangle \quad (9.2.31)$$

erhalten wir für einen gegebenen J -Wert und für $m=0$ den Matrixblock:

$$\mathbf{H}_J = \left\{ \begin{array}{ccccc} H_{0J0;0J0} & H_{0J0;1J0} & 0 & 0 & \dots \\ H_{1J0;0J0} & H_{1J0;1J0} & H_{1J0;2J0} & 0 & \dots \\ 0 & H_{2J0;1J0} & H_{2J0;2J0} & H_{2J0;3J0} & \dots \\ 0 & 0 & H_{3J0;2J0} & H_{3J0;3J0} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{array} \right\}. \quad (9.2.32)$$

Dieser Matrixblock hat unendlich viele Elemente, da v alle nicht-negativen Werte annehmen kann. Wenn man den Block bei einem maximalen v -Wert, v_{\max} , “abschneidet”, kann man den “abgeschnittenen” Block mit einem digitalen Rechner diagonalisieren, so daß man die numerischen Eigenwerte und Eigenvektoren ermittelt. Dieses Verfahren nennt man eine *Variationsrechnung*. Man kann nämlich zeigen, daß die ermittelten Matrixeigenwerte obere Grenzen für die exakten Eigenwerte des Operators \widehat{H}_1 sind, wie es vom *Variationsprinzip* (Abschnitt 2.9) vorgeschrieben wird.

Da die Gesamtmatrix in J und m diagonal ist, so daß die Diagonalisierung für jeden Wert von J (und m) separat ausgeführt werden kann, werden sich die Eigenfunktionen von \widehat{H}_1 ausschließlich aus Basisfunktionen mit einem bestimmten J -Wert und einem bestimmten m -Wert zusammensetzen. Wegen der Struktur der Matrixdarstellung des Operators \widehat{H}_1 kann man also die allgemeine Gleichung (9.2.21) wie folgt schreiben:

$$\psi_n^{(Jm)}(r, \theta, \phi) = \sum_{v=0}^{\infty} c_{n,vJm} \phi_{vJm}^{(0)}(r, \theta, \phi). \quad (9.2.33)$$

Da jede Eigenfunktion $\psi_n^{(Jm)}(r, \theta, \phi)$ nur Beiträge von Basisfunktionen $\phi_{vJm}^{(0)}(r, \theta, \phi)$ hat, die identische J - und m -Werte aufweisen, sind J und m gute Quantenzahlen (siehe Abschnitt 4.5.5).

Die Variationsrechnung (das heißt, die numerische Diagonalisierung der Matrixdarstellung des Hamiltonoperators) ist eine Möglichkeit, die Rotations-Schwingungs-Energien zu berechnen. Die traditionelle Methode zur Diagonalisierung dieser Matrix benutzt jedoch *Störungsrechnung* (Abschnitt 2.12). Das heißt, wir betrachten \widehat{H}_0 als den *ungestörten Hamiltonoperator* und

$$\widehat{V} = \widehat{H}_1 - \widehat{H}_0 = -\frac{1}{\mu r_e^3} \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{k\mu}} q \widehat{\mathbf{J}}^2 \quad (9.2.34)$$

als die Störung. Benutzen wir die Gleichungen (9.2.28), (2.12.29) und (2.12.37), erhalten wir aus der Störungstheorie die Energie 1. Ordnung als:

$$E^{(1.\text{Ordnung})} = \langle v; Jm | \widehat{H}_1 | v; Jm \rangle = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + hcB_e J(J+1). \quad (9.2.35)$$

Die Energie 2. Ordnung wird (Gln. (2.12.34) und (2.12.37))

$$E^{(2.\text{Ordnung})} = E^{(1.\text{Ordnung})} + \sum_{v'' J'' \neq v J} \frac{|\langle v''; J''m | \widehat{H}_1 | v; Jm \rangle|^2}{E_{vJ}^{(0)} - E_{v''J''}^{(0)}}. \quad (9.2.36)$$

Die einzigen, von Null verschiedenen Matrixelemente, die in der Gln. (9.2.36) vorkommen, sind in den Gleichungen (9.2.29) und (9.2.30) gegeben. Mittels dieser Gleichungen (und Gln. (9.2.28) für $E_{vJ}^{(0)}$) können wir $E^{(2.\text{Ordnung})}$ wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} E^{(2.\text{Ordnung})} &= hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + hcB_e J(J+1) \\ &- \frac{1}{2hc\omega_e} \left[\frac{\hbar^2}{\mu r_e^3} \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{k\mu}} \right]^2 J^2 (J+1)^2. \end{aligned} \quad (9.2.37)$$

Offensichtlich haben wir jetzt einen zusätzlichen Term der Gln. (9.2.15) entdeckt. Setzen wir

$$D_e = \frac{1}{2h^2c^2\omega_e} \left[\frac{\hbar^2}{\mu r_e^3} \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{k\mu}} \right]^2 \quad (9.2.38)$$

liefert Gln. (9.2.37) den *Zentrifugalverzerrungsterm* $-D_e J^2(J+1)^2$. Der Ausdruck für D_e in Gln. (9.2.38) kann etwas vereinfacht werden. Benutzen wir die Gleichungen (9.2.17) und (9.2.18), um k in Abhängigkeit von ω_e und r_e in Abhängigkeit von B_e auszudrücken, erhalten wir

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} = \left(\frac{2B_e}{\omega_e} \right)^2 B_e. \quad (9.2.39)$$

Wir haben nun gesehen, daß es mindestens zwei verschiedene Verfahren gibt, um die Eigenwerte des Operators \widehat{H}_1 zu erhalten:

- Wir können den Matrixblock \mathbf{H}_J in Gln. (9.2.32) numerisch diagonalisieren. Diese Vorgehensweise beinhaltet die Näherung, daß der unendlich-dimensionale Matrixblock bei einem maximalen v -Wert, v_{\max} , abgeschnitten wird. Wir können die Güte dieser Näherung dadurch numerisch untersuchen, daß wir mehrere Matrixblöcke mit zunehmend größeren v_{\max} -Werten diagonalisieren, bis die niedrigsten Eigenwerte, die uns interessieren, sich bei einer weiteren Erhöhung des v_{\max} -Wertes so wenig ändern, daß wir mit ihrer numerischen Genauigkeit zufrieden sind.
- Durch Störungstheorie 2. Ordnung können wir einen geschlossenen Ausdruck (Eq. (9.2.37)) für die Eigenwerte erhalten. Diese Berechnung beinhaltet die in der Störungstheorie 2. Ordnung enthaltene Näherung: der Energieabstand zwischen den wechselwirkenden Basiszuständen (hier $hc\omega_e$) sollte gegenüber den Matrixelementen des Störoperators \widehat{V} (Gln. (9.2.34)) groß sein. Diese Bedingung wird für niedrige J -Werte mit Sicherheit erfüllt sein, aber da die Wechselwirkungsmatrixelemente mit $J(J+1)$ ansteigen, wird es nicht notwendigerweise für hohe J -Werte der Fall sein. Die Terme im geschlossenen Ausdruck der Energie enthalten Parameter (wie D_e), die von den Parametern des Hamiltonoperators (hier r_e und den Potentialparametern k, k_3, \dots) abhängen.

Wir haben hier nur einen besonderen Term der Gln. (9.2.15) behandelt, nämlich den Zentrifugalverzerrungsterm $-D_e J^2(J+1)^2$. Wir können jedoch alle Terme höherer Ordnung der Gln. (9.2.15) dadurch erhalten, daß wir zunehmend mehr

Terme aus den Gleichungen (9.2.6) und (9.2.7) einbeziehen, und daß wir Störungstheorie zunehmend höherer Ordnung benutzen. Brechen wir zum Beispiel die Entwicklung von $\frac{1}{2\mu r^2}$ (Gln. (9.2.6)) nach den Termen 2. Ordnung in q und die Entwicklung von $V(r)$ (Gln. (9.2.7)) nach den Termen 4. Ordnung in q ab, und berechnen wir die Eigenwerte des resultierenden Hamiltonoperators mittels Störungstheorie 2. Ordnung, erhalten wir die folgenden Eigenwerte (ausgedrückt als Termwerte):

$$T_{vJ} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1), \quad (9.2.40)$$

wobei

$$\omega_e x_e = \frac{k_4}{16hc} \left(\frac{\hbar}{2\pi c \omega_e \mu} \right)^2 - \frac{5}{48\omega_e} \frac{k_3^2}{h^2 c^2} \left(\frac{\hbar}{2\pi c \omega_e \mu} \right)^3 \quad (9.2.41)$$

und

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left\{ 1 + \frac{k_3}{6hc} \left(\frac{\hbar}{2\pi c \omega_e \mu} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{2}{\omega_e B_e}} \right\}. \quad (9.2.42)$$

In dieser Näherung erhalten wir also T_{vJ} als ein Polynom 2. Ordnung in $(v + \frac{1}{2})$ und $J(J+1)$.

9.3 Die Rotations-Schwingungsenergien eines mehratomigen Moleküls

9.3.1 Symmetrische Kreiselmoleküle

Im Abschnitt 9.2 haben wir die Rotations-Schwingungs-Energien eines zweiatomigen Moleküls mittels Störungstheorie ermittelt. Für ein symmetrisches Kreiselmolekül kann man diese Herleitung in analoger Weise durchführen, wobei die Algebra wegen der vielen Schwingungskordinaten allerdings etwas komplizierter wird. Der Rotations-Schwingungs-Zustand eines prolaten, symmetrischen Kreiselmoleküls wird von den Quantenzahlen $J, k, m, L = (\ell_k, \ell_{k+1}, \ell_{k+2}, \dots)$ und $V = (v_1,$

v_2, v_3, \dots) gekennzeichnet, wobei die Energie nicht von m abhängt. Entwickeln wir die μ -Tensor-Elemente bis zur 2. Ordnung in den dimensionslosen Normalkoordinaten (Gln. (8.4.8)), entwickeln wir die Potentialfunktion bis zur 4. Ordnung in diesen Koordinaten (Gln. (8.5.1)) und benutzen wir Störungstheorie 2. Ordnung, um die Energieeigenwerte zu bestimmen, erhalten wir den Rotations-Schwingungs-Termwert T_{VLJk} als eine Summe eines Schwingungs-Beitrages G_{VL} und eines Rotations-Beitrages F_{VLJk} :

$$T_{VLJk} = G_{VL} + F_{VLJk}, \quad (9.3.1)$$

wobei

$$G_{VL} = \sum_r \omega_r \left(v_r + \frac{d_r}{2} \right) + \sum_{r \leq r'} X_{rr'} \left(v_r + \frac{d_r}{2} \right) \left(v_{r'} + \frac{d_{r'}}{2} \right) + \sum_{j \leq j'} g_{jj'} \ell_j \ell_{j'} \quad (9.3.2)$$

und

$$\begin{aligned} F_{VLJk} &= B_V J(J+1) + (A_V - B_V) k^2 - 2 \sum_j (A \zeta_{ja,jb}^{(z)})_V \ell_j k \\ &\quad - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) k^2 - D_K k^4 \\ &\quad + \sum_j \eta_j^J \ell_j J(J+1) k + \sum_j \eta_j^K \ell_j k^3, \end{aligned} \quad (9.3.3)$$

mit

$$B_V = B_e - \sum_r \alpha_r^{(B)} \left(v_r + \frac{d_r}{2} \right), \quad (9.3.4)$$

$$A_V = A_e - \sum_r \alpha_r^{(A)} \left(v_r + \frac{d_r}{2} \right), \quad (9.3.5)$$

und

$$(A \zeta_{ja,jb}^{(z)})_V = A_e \zeta_{ja,jb}^{(z)} - \sum_r \alpha_r^{(A \zeta_j)} \left(v_r + \frac{d_r}{2} \right). \quad (9.3.6)$$

Der *Entartungsgrad* d_r in den Gleichungen (9.3.2)–(9.3.6) hat den Wert 1 für eine nicht-entartete Normalschwingung ν_r und 2 für eine zweifach entartete Normalschwingung ν_r (Abschnitt 7.5.3). Die vielen Parameter in Gln. (9.3.2)–(9.3.6) hängen von den Strukturparametern der Gleichgewichtsgeometrie und von den Potentialparametern ab. Für ein oblates, symmetrisches Kreiselmolekül erhält man den analogen Energieausdruck, wenn man in den obigen Ausdrücken die Rotationskonstante A durch C ersetzt.

9.3.2 Lineare Moleküle

Bei einem linearen Molekül wird der Rotations-Schwingungs-Zustand von den Quantenzahlen J , $\ell = \sum_s \ell_s$, m , $L = (\ell_k, \ell_{k+1}, \ell_{k+2}, \dots)$ und $V = (v_1, v_2, v_3, \dots)$ gekennzeichnet (Abschnitt 9.1.1), wobei die Energie nicht von m abhängt. Entwickeln wir die μ -Tensor-Elemente bis zur 2. Ordnung in den dimensionslosen Normalkoordinaten (Gln. (8.4.8)) und die Potentialfunktion bis zur 4. Ordnung in diesen Koordinaten (Gln. (8.5.1)) und benutzen wir Störungstheorie 2. Ordnung, um die Energieeigenwerte zu bestimmen, erhalten wir den Rotations-Schwingungs-Termwert $T_{VLJ\ell}$ als eine Summe eines Schwingungs-Beitrages G_{VL} und eines Rotations-Beitrages $F_{VJ\ell}$:

$$T_{VLJ\ell} = G_{VL} + F_{VJ\ell}, \quad (9.3.7)$$

wobei

$$G_{VL} = \sum_r \omega_r \left(v_r + \frac{d_r}{2} \right) + \sum_{r \leq r'} X_{rr'} \left(v_r + \frac{d_r}{2} \right) \left(v_{r'} + \frac{d_{r'}}{2} \right) + \sum_{j \leq j'} g_{jj'} \ell_j \ell_{j'} \quad (9.3.8)$$

und

$$F_{VJ\ell} = B_V [J(J+1) - \ell^2] - D_e [J(J+1) - \ell^2]^2, \quad (9.3.9)$$

mit

$$B_V = B_e - \sum_r \alpha_r \left(v_r + \frac{d_r}{2} \right). \quad (9.3.10)$$

Der *Entartungsgrad* d_r hat wieder den Wert 1 für eine nicht-entartete Normalschwingung ν_r und 2 für eine zweifach entartete Normalschwingung ν_r (Abschnitt 7.5.2). Die Parameter in Gln. (9.3.8)–(9.3.10) hängen von den Strukturparametern der Gleichgewichtsgeometrie und von den Potentialparametern ab.

Benutzt man Störungsrechnung mit einer Ordnung ≥ 2 und “längere” Entwicklungen in den Gleichungen (8.4.8) und (8.5.1), erhält man Terme höherer Ordnung in Gln. (9.3.9):

$$\begin{aligned} F_{VJ\ell} &= B_V [J(J+1) - \ell^2] - D_V [J(J+1) - \ell^2]^2 \\ &+ H_V [J(J+1) - \ell^2]^3 + L_V [J(J+1) - \ell^2]^4 + \dots, \end{aligned} \quad (9.3.11)$$

wobei

$$B_V = B_e - \sum_r \alpha_r \left(v_r + \frac{d_r}{2} \right) + \sum_{r \leq s} \gamma_{rs} \left(v_r + \frac{d_r}{2} \right) \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) + \dots, \quad (9.3.12)$$

$$D_V = D_e + \sum_r \alpha_r^{(D)} \left(v_r + \frac{d_r}{2} \right) + \sum_{r \leq s} \gamma_{rs}^{(D)} \left(v_r + \frac{d_r}{2} \right) \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) + \dots \quad (9.3.13)$$

und so weiter.

9.3.3 Asymmetrische Kreiselmoleküle

Für symmetrische Kreiselmoleküle (Abschnitt 9.3.1) und lineare Moleküle (Abschnitt 9.3.2) konnten wir die Störungstheorie nicht-entarteter Zustände (Abschnitt 2.12.1) benutzen, um die Rotations-Schwingungs-Eigenwerte zu ermitteln, und wir erhalten geschlossene Ausdrücke für die Energie. Für ein asymmetrisches Kreiselmolekül ist dieses nicht möglich. In diesem Falle muß man die Gesamtheit aller $2J + 1$ Rotationszustände mit einem bestimmten J -Wert in einem bestimmten Schwingungszustand, gekennzeichnet durch die v -Quantenzahlen $(v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6})$, als einen Satz quasi-entarteter Zustände betrachten und die Störungstheorie quasi-entarteter Zustände (Abschnitt 2.12.2) benutzen. Man findet, daß die Rotations-Schwingungs-Termwerte $T_{VJK_aK_c}$ eines asymmetrischen Kreisels als die Summe eines Schwingungs-Beitrages G_V und eines Rotations-Beitrages $F_{VJK_aK_c}$ gegeben ist:

$$T_{VJK_aK_c} = G_V + F_{VJK_aK_c}. \quad (9.3.14)$$

Hier ist

$$G_V = \sum_r \omega_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_{r \leq r'} X_{rr'} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(v_{r'} + \frac{1}{2} \right). \quad (9.3.15)$$

Die Rotationstermwerte $F_{VJK_aK_c}$ können für einen gegebenen J -Wert als die Eigenwerte einer Matrix mit $2J + 1$ Zeilen und $2J + 1$ Spalten berechnet werden. Diese Matrix kann in verschiedener Weise parametrisiert werden. Hat man nämlich eine Matrix, deren Eigenwerte die $2J + 1$ $F_{VJK_aK_c}$ -Werte des asymmetrischen Kreisels sind, kann man unendlich viele andere Matrizen finden, die identische Eigenwerte haben. Man muß dann unter diesen Matrizen eine bestimmte Matrix auswählen. Die Matrix, die wir hier angeben, entspricht einer bestimmten Wahl, bekannt als die Matrixdarstellung des *Watson'schen A-reduzierten Hamiltonoperators* mit molekülfesten Achsen definiert nach der I^r -Vorschrift (siehe Abschnitt 4.5.5). Diese Matrix hat dieselbe Struktur wie die Matrix \mathbf{H} , deren Eigenwerte die Rotationsenergien des starren, asymmetrischen Rotators liefern (siehe Abschnitt 4.5.5 und Gln. (4.5.24) und (4.5.25)). Ihre nicht-verschwindenden Elemente sind

$$H'_{(J,k,m),(J,k,m)} = \langle \psi_{J,k,m} | \widehat{H}_{\text{Watson}} | \psi_{J,k,m} \rangle = \langle J, k, m | \widehat{H}_{\text{Watson}} | J, k, m \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} (B_V + C_V) [J(J+1) - k^2] + A_V k^2 - \Delta_J J^2 (J+1)^2 \\
&- \Delta_{JK} J(J+1) k^2 - \Delta_K k^4 + \Phi_J J^3 (J+1)^3 + \Phi_{JK} J^2 (J+1)^2 k^2 \\
&+ \Phi_{KJ} J(J+1) k^4 + \Phi_K k^6 \tag{9.3.16}
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
H'_{(J,k,m),(J,k\pm 2,m)} &= \langle \psi_{J,k,m} | \widehat{H}_{\text{Watson}} | \psi_{J,k\pm 2,m} \rangle \\
&= \langle J, k, m | \widehat{H}_{\text{Watson}} | J, k \pm 2, m \rangle \\
&= \left\{ \frac{1}{4} (B_V - C_V) - \delta_J J(J+1) - \frac{1}{2} \delta_K [(k \pm 2)^2 + k^2] + \phi_J J^2 (J+1)^2 \right. \\
&+ \left. \frac{1}{2} \phi_{JK} J(J+1) [(k \pm 2)^2 + k^2] + \frac{1}{2} \phi_K [(k \pm 2)^4 + k^4] \right\} \\
&\times \sqrt{J(J+1) - k(k \pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)}, \tag{9.3.17}
\end{aligned}$$

wobei

$$B_V = B_e - \sum_r \alpha_r^{(B)} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_{r \leq s} \gamma_{rs}^{(B)} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(v_s + \frac{1}{2} \right) + \dots, \tag{9.3.18}$$

mit analogen Ausdrücken für A_V und C_V .

In den Gleichungen (9.3.16) und 9.3.17 haben wir angedeutet, daß man die gegebenen Matrixelemente als die Matrixdarstellung eines effektiven Rotations-Hamiltonoperators $\widehat{H}_{\text{Watson}}$ im Basissatz $|J, k, m\rangle$ auffassen kann. Dieser Hamiltonoperator wurde zum ersten Mal von Watson aufgestellt und wird deshalb manchmal in der englischsprachigen Literatur *Watsonian* genannt.

9.4 Resonanzen

In den Abschnitten 9.3.1 und 9.1.1 haben wir symmetrische Kreiselmoleküle und lineare Moleküle in einer Näherung behandelt, bei welcher wir Störungstheorie nicht-entarteter Zustände anwenden konnten. In dieser Näherung erhalten wir geschlossene Ausdrücke für die molekularen Rotations-Schwingungsenergien. Damit die Störungstheorie erfolgreich eingesetzt werden kann, muß immer gelten, daß der Betrag eines Störungsmatrixelements, das zwei Basisfunktionen verbindet, immer viel kleiner als der Betrag des Energieunterschiedes zwischen diesen beiden Basisfunktionen ist (Gln. (2.12.42)). In symmetrischen Kreiselmolekülen und linearen Molekülen

können wir normalerweise davon ausgehen, daß diese Bedingung für Basisfunktionen erfüllt ist, deren v -Quantenzahlen sich unterscheiden. Nehmen wir jedoch zwei Basisfunktionen mit denselben Werten der v -Quantenzahlen, aber unterschiedlichen Werten der k - und l -Quantenzahlen, wird die Bedingung oft nicht erfüllt sein. Im Rahmen der Störungstheorie nicht-entarteter Zustände können wir folglich nicht Wechselwirkungen zwischen Basiszuständen behandeln, die diagonal in den v -Quantenzahlen sind. Bei der Herleitung der in den Abschnitten 9.3.1 und 9.1.1 gegebenen Energieausdrücke sind diese Wechselwirkungen vernachlässigt worden. Um moderne Molekülspektren zufriedenstellend interpretieren zu können, muß man sie jedoch dadurch berücksichtigen, daß man alle Basiszustände mit gegebenen v -Werten (und natürlich einem gegebenen J -Wert), aber mit willkürlichen k - und l -Werten als quasientartet betrachtet. Man muß nun Störungstheorie für quasientartete Zustände (Abschnitt 2.12.2) anwenden und eine Matrix diagonalisieren, die alle quasi-entarteten Basisfunktionen beinhaltet. In der Molekülspektroskopie sagt man, daß Basiszustände, die bei der Störungsrechnung als quasi-entartet betrachtet werden müssen, in *Resonanz* sind. Die Resonanz (oder die Quasi-Entartung) kann entweder *notwendig* oder *zufällig* sein. Eine notwendige Quasi-Entartung besteht für symmetrische Kreiselmoleküle und lineare Moleküle bei Basiszuständen, die dieselben v -Werte aber verschiedene k - und/oder l -Werte haben. Bei asymmetrischen Kreiselmolekülen sind Basiszustände mit denselben v -Werten, aber verschiedenen k -Werten notwendig quasi-entartet. Berücksichtigt man bei der theoretischen Beschreibung die notwendigen Resonanzen, kann man, zusätzlich zu den in den Abschnitten 9.3.1 und 9.1.1 angegebenen Energiebeiträgen, einige feinere Effekte berücksichtigen, wie zum Beispiel l -Type Doubling und l -Type Resonanz bei linearen Molekülen. Es würde den Rahmen dieser Vorlesung sprengen, auf diese Effekte näher einzugehen.

Es kann manchmal passieren, daß der Energieunterschied zwischen zwei Basiszuständen mit verschiedenen Werten der v -Quantenzahlen sehr klein ist, und man spricht dann von einer zufälligen Resonanz oder einer zufälligen Quasi-Entartung. Das berühmteste Beispiel einer solchen Quasi-Entartung ist die sogenannte *Fermi-Resonanz* im CO_2 -Molekül. Für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ gilt $\omega_1 = 1336.97 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_2 = 667.19 \text{ cm}^{-1}$. Nach Gln. (7.5.6) unterscheiden sich die Termwerte der beiden Schwingungszustände $(v_1, v_2, v_3) = (1, 0, 0)$ und $(v_1, v_2, v_3) = (0, 2, 0)$ nur durch 2.6 cm^{-1} . Die beiden Basisfunktionen (siehe Gln. (7.5.4) und Abb. 7.3)

$$|1, 0^0, 0\rangle = \phi_1(Q_1)\phi_{0,0}(Q_2, \chi_2)\phi_0(Q_3) \quad (9.4.1)$$

und

$$|0, 2^0, 0\rangle = \phi_0(Q_1)\phi_{2,0}(Q_2, \chi_2)\phi_0(Q_3) \quad (9.4.2)$$

sind durch einen kubischen Term der Potentialfunktion $\frac{1}{2}\phi_{122}q_1(q_{2a}^2 + q_{2b}^2)$ (Gln. (8.5.1)) gekoppelt:

$$W = \left\langle 1, 0^0, 0 \left| \frac{1}{2}\phi_{122}q_1(q_{2a}^2 + q_{2b}^2) \right| 0, 2^0, 0 \right\rangle \approx 50 \text{ cm}^{-1}. \quad (9.4.3)$$

Benutzen wir für $J = 0$ Störungstheorie für nicht-entartete Zustände, erhalten wir die Schwingungsenergien der Zustände $(v_1, v_2^{\ell_2}, v_3) = (1, 0^0, 0)$ und $(v_1, v_2^{\ell_2}, v_3) = (0, 2^0, 0)$ als die Eigenwerte einer Matrix mit zwei Zeilen und zwei Spalten:

$$\left\{ \begin{array}{cc} E(1, 0^0, 0) & W \\ W & E(0, 2^0, 0) \end{array} \right\}, \quad (9.4.4)$$

da wir diese beiden Zustände als quasi-entartet betrachten. Die Diagonalelemente $E(1, 0^0, 0)$ und $E(0, 2^0, 0)$ sind näherungsweise durch Gln. (7.5.6) gegeben. Die Eigenwerte dieser Matrix sind in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Termwerten $T_{\text{obs}}(1, 0^0, 0) = 1388.17 \text{ cm}^{-1}$ und $T_{\text{obs}}(0, 2^0, 0) = 1285.40 \text{ cm}^{-1}$ (wobei als Nullpunkt der Termwerte der Termwert des Zustandes $(v_1, v_2^{\ell_2}, v_3) = (0, 0^0, 0)$ gewählt wurde).

Kapitel 10

Intensitäten

10.1 Emission und Absorption

Wir betrachten zunächst ein vereinfachtes Molekül mit nur zwei Energieniveaus E_n und E_m (Abb. 10.1). Der Zustand mit der Energie E_n wird durch die Wellenfunktion ψ_n beschrieben, und der Zustand mit der Energie E_m wird durch die Wellenfunktion ψ_m beschrieben. Diese Wellenfunktionen sind Gesamtwellenfunktionen des Moleküls und beschreiben folglich sowohl Elektronen- als auch Kernbewegungen zusammen mit dem Elektronenspin und dem Kernspin. Es gibt drei Strahlungsprozesse, die die beiden Niveaus verbinden (Abb. 10.1):

- (a) *Spontane Emission*. Das Molekül befindet sich ursprünglich im oberen Zustand n . Es wechselt spontan in den unteren Zustand m über, und dabei wird ein Lichtquant mit Frequenz ν_{mn} freigesetzt.
- (b) *Stimulierte Emission*. Das Molekül befindet sich wieder ursprünglich im oberen Zustand n . Wenn Lichtquanten mit Frequenz ν_{mn} vorhanden sind, kann ein solches Lichtquant einen Übergang zum unteren Zustand m induzieren. Nach diesem Prozess sind zwei Lichtquanten mit Frequenz ν_{mn} vorhanden. Sie sind exakte Kopien voneinander und vom ursprünglichen Lichtquant. Betrachtet man sie als zwei Lichtwellen, haben die beiden Wellen identische Phasen (die Maxima der einen Wellen stimmen mit den Maxima der anderen Welle überein), und sie verstärken folglich einander. Die stimulierte Emission hat also das ursprüngliche Lichtquant dupliziert und damit das Licht mit Frequenz

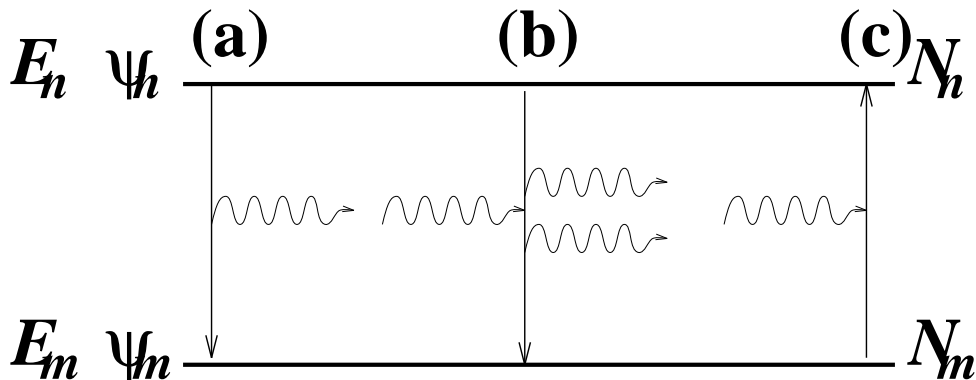


Abbildung 10.1: Die möglichen Strahlungsprozesse, die zwei Niveaus eines Moleküls verbinden. (a) Spontane Emission. (b) Stimulierte Emission. (c) Absorption.

ν_{mn} verstärkt. Stimulierte Emission ist der fundamentale Prozess bei der Erzeugung von Laserlicht. Das Wort *LASER* bedeutet **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation (Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung).

- (c) *Absorption*. Befindet das Molekül sich ursprünglich im unteren Zustand m , und sind Lichtquanten mit Frequenz ν_{mn} vorhanden, kann das Molekül ein solches Quant aufnehmen und dadurch in den oberen Zustand n versetzt werden.

Damit die Energie während eines Strahlungsprozesses erhalten bleiben kann, gilt für alle drei Prozesse, daß

$$E_n - E_m = h \nu_{mn} = h c \tilde{\nu}_{nm} \quad (10.1.1)$$

sein muß, wobei $\tilde{\nu}_{nm}$ die Wellenzahl des Lichtquantens ist.

10.2 Die Einstein-Koeffizienten

Wir stellen uns jetzt vor, daß wir ein molekulares Gas mit vielen Molekülen haben. Die Moleküle wechselwirken nicht miteinander. In unserer Probe gibt es N_n Moleküle pro Volumeneinheit (z. B. cm^3) im Zustand n mit Energie E_n und N_m Moleküle pro Volumeneinheit im Zustand m mit Energie E_m . Einstein hat gezeigt,

daß die Geschwindigkeit $(dN_n/dt)_{\text{Abs}}$, mit welcher sich die *Besetzungszahl* N_n durch Absorption ändert, als

$$\left(\frac{dN_n}{dt}\right)_{\text{Abs}} = N_m B_{mn} \rho(\tilde{\nu}) \quad (10.2.1)$$

gegeben ist. Die Konstante B_{mn} ist der *Einstein-Koeffizient der Absorption* und $\rho(\tilde{\nu})$ ist die *Energiedichte-Funktion*. Die Energie pro Volumeneinheit, die von Lichtquanten mit Wellenzahlen im Bereich von $\tilde{\nu}$ und $\tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$ herrührt, ist $\rho(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$. Ferner ist die durch stimulierte Emission verursachte Änderungsgeschwindigkeit der Besetzungszahl N_n als

$$\left(\frac{dN_n}{dt}\right)_{\text{StE}} = -N_n B_{nm} \rho(\tilde{\nu}) \quad (10.2.2)$$

gegeben, wobei B_{nm} der *Einstein-Koeffizient der stimulierten Emission* ist. Schließlich ist die durch spontane Emission verursachte Änderungsgeschwindigkeit

$$\left(\frac{dN_n}{dt}\right)_{\text{SpE}} = -N_n A_{nm}, \quad (10.2.3)$$

mit A_{nm} als dem *Einstein-Koeffizienten der spontanen Emission*. Wir erhalten die gesamte Änderungsgeschwindigkeit (dN_n/dt) der Besetzungszahl N_n durch Addition der in Gln. (10.2.1)–(10.2.3) gegebenen Beiträge:

$$\left(\frac{dN_n}{dt}\right) = \rho(\tilde{\nu}) [N_m B_{mn} - N_n B_{nm}] - N_n A_{nm}. \quad (10.2.4)$$

Einstein konnte zeigen, daß

$$B_{nm} = B_{mn} \quad (10.2.5)$$

ist, so daß wir Gln. (10.2.4) als

$$\left(\frac{dN_n}{dt}\right) = \rho(\tilde{\nu}) B_{nm} [N_m - N_n] - N_n A_{nm} \quad (10.2.6)$$

erhalten.

In thermischem Gleichgewicht bei der absoluten Temperatur T sind die Besetzungszahlen des Moleküls zeitunabhängig. Das heißt

$$\left(\frac{dN_n}{dt}\right) = 0. \quad (10.2.7)$$

Ferner besagt der Boltzmann'sche E -Satz, daß

$$\frac{N_n}{N_m} = \exp\left(-\frac{E_n - E_m}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (10.2.8)$$

ist. Wir nehmen hier an, daß beide Zustände nicht entartet sind. Die Gleichungen (10.2.6), (10.2.7) und (10.2.8) ergeben

$$\left(\frac{dN_n}{dt}\right) = N_n \left\{ \rho(\tilde{\nu}) B_{nm} \left[\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) - 1 \right] - A_{nm} \right\} = 0. \quad (10.2.9)$$

Planck konnte zeigen, daß in thermischen Gleichgewicht die Funktion $\rho(\tilde{\nu})$ als

$$\rho(\tilde{\nu}) = \frac{8 \pi h c \tilde{\nu}^3}{\exp\left(-\frac{h c \tilde{\nu}}{kT}\right) - 1} \quad (10.2.10)$$

gegeben ist. Setzen wir Gln. (10.2.10) in Gln. (10.2.9) ein, erhalten wir unter Anwendung der Gln. (10.1.1)

$$\left(\frac{dN_n}{dt}\right) = N_n \left\{ 8 \pi h c \tilde{\nu}^3 B_{nm} - A_{nm} \right\} = 0 \quad (10.2.11)$$

oder

$$A_{nm} = 8 \pi h c \tilde{\nu}^3 B_{nm}. \quad (10.2.12)$$

Das Ergebnis der Gln. (10.2.12) wurde für die besondere Situation des thermischen Gleichgewichts hergeleitet. Es hat jedoch allgemeine Gültigkeit, da die Einstein-Koeffizienten nicht von der Form der Energiedichtefunktion $\rho(\tilde{\nu})$ abhängen.

Wie bereits erwähnt, werden die beiden Zustände n und m von den beiden Wellenfunktionen ψ_n und ψ_m beschrieben. Es muß offensichtlich möglich sein, die Einstein-Koeffizienten, die ja die *Übergangswahrscheinlichkeiten* zwischen den Niveaus n und m ausdrücken, in Abhängigkeit von diesen Wellenfunktionen zu berechnen. Um Übergangswahrscheinlichkeiten zu berechnen, muß man die Wellengleichung (Gln. (2.8.2)) lösen:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \widehat{H}_{M+S} \Psi. \quad (10.2.13)$$

Diese Gleichung beschreibt die Zeitentwicklung des Moleküls. Der Hamiltonoperator \widehat{H}_{M+S} , der in der Wellengleichung vorkommt, ist die Summe zweier Beiträge:

$$\widehat{H}_{M+S} = \widehat{H}_M + \widehat{H}_S(t). \quad (10.2.14)$$

Hier ist \widehat{H}_M der Gesamthamiltonoperator des isolierten Moleküls. Dieser Hamiltonoperator beschreibt Kern- und Elektronenbewegungen, Kernspin und Elektronenspin. Der spinfreie Teil dieses Operators wurde in den vorangehenden Kapiteln eingehend diskutiert. Der Operator $\widehat{H}_S(t)$, der explizit zeitabhängig ist, beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Molekül und der Strahlung. Man nimmt nun an, daß

die Energieniveaus des Moleküls, auch in der Anwesenheit der Strahlung, im wesentlichen durch die Eigenwerte des Operators \widehat{H}_M gegeben sind. Die molekularen Energien sollen sich also nicht durch die Anwesenheit der Strahlung verändern. Der Operator $\widehat{H}_S(t)$ erzeugt nur Übergänge zwischen den Niveaus des ungestörten Moleküls. Unter diesen Bedingungen kann man die Wellengleichung durch sogenannte *zeitabhängige Störungsrechnung* lösen, wobei der Operator $\widehat{H}_S(t)$ als eine Störung angesehen wird. Wir werden hier nicht näher auf diese Herleitung eingehen. Das Endergebnis besagt, daß der Einstein-Koeffizient der Absorption als

$$B_{mn} = \frac{8\pi^3}{3h^2(4\pi\epsilon_0)} S(n \leftarrow m) \quad (10.2.15)$$

gegeben ist, wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ist. Die Größe $S(n \leftarrow m)$ ist die sogenannte *Linienstärke*:

$$S(n \leftarrow m) = \sum_{A=X,Y,Z} \left| \int \psi_n^* \mu_A \psi_m dV \right|^2. \quad (10.2.16)$$

Der Operator μ_a beschreibt die Komponente des molekularen Dipolmomentes entlang der raumfesten A -Achse ($A = X, Y, Z$, siehe Abschnitt 4.1). Dieser Operator ist gegeben als

$$\mu_A = \sum_{\text{Alle Teilchen } s} q_s A_s, \quad (10.2.17)$$

wobei q_s die Ladung des Teilchens s ist. Die raumfeste A -Koordinate dieses Teilchens ist A_s und die Summe läuft über alle Teilchen (Kerne und Elektronen). Die Koordinate A_s wird in einem Koordinatensystem ausgedrückt, dessen Achsen parallel zu den Achsen des raumfesten Koordinatensystems sind, und dessen Ursprungspunkt mit dem Massenschwerpunkt des Moleküls zusammenfällt. Wenn wir die beiden Wellenfunktionen ψ_n und ψ_m kennen, können wir also nun nach Gln. (10.2.15) und (10.2.16) den Einstein-Koeffizienten für Absorption, B_{mn} , berechnen. Die beiden anderen Einstein-Koeffizienten, B_{nm} und A_{nm} , können dann mittels der Gleichungen (10.2.5) und (10.2.12) erhalten werden.

10.3 Experimentelle Intensitäten

Im vorangehenden Abschnitt haben wir kurz diskutiert, wie man, ausgehend von den Wellenfunktionen eines Moleküls, seine Übergangswahrscheinlichkeiten berechnen kann. Wir werden jetzt beschreiben, wie Intensitäten in der experimentellen Spektroskopie gehandhabt werden. Betrachten wir das in der Abb. 10.2 dargestellte

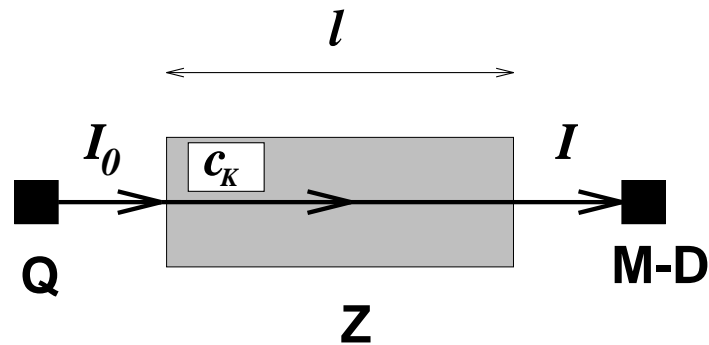


Abbildung 10.2: Ein einfaches, spektroskopisches Experiment.

primitive spektroskopische Experiment. Wie in der Abb. 1.1 haben wir hier eine Strahlungsquelle **Q** die eine Zelle **Z** mit Licht der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ bestrahlt. Die Zelle **Z** enthält ein molekulares Gas, und nach der Durchquerung der Zelle wird die Strahlung von einem Monochromator-Detektor **M-D** aufgefangen und in ihre Frequenzkomponenten zerlegt. Die Länge der Zelle ist l und die Konzentration der Moleküle in der Zelle (z. B. ausgedrückt in mol/cm^3) ist c_K . Vor der Durchquerung der Zelle ist die Lichtintensität (ausgedrückt als die Energie, die während einer Zeiteinheit eine Fläche senkrecht zum Lichtstrahl durchquert) I_0 , nach der Durchquerung der Zelle ist diese Intensität I .

Das *Lambert-Beer'sche Gesetz* besagt nun, daß die Intensität I als

$$I = I_0 \exp(-c_K l \epsilon(\tilde{\nu})) \quad (10.3.1)$$

gegeben ist, wobei $\epsilon(\tilde{\nu})$ der *Absorptionskoeffizient* ist. Diese Größe hängt von der Wellenzahl (oder Frequenz oder Wellenlänge) der Strahlung ab und bestimmt das Aussehen des Spektrums. Die Abbildung 10.3 (die eine erhebliche Ähnlichkeit mit der Abb. 1.2 besitzt) zeigt ein Absorptionsspektrum, bei dem die Intensität I als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ aufgetragen ist. Ein Spektrum der leeren Zelle (ein Referenzspektrum) liefert die Intensität I_0 als Funktion von $\tilde{\nu}$ (Abb. 10.4).

In der experimentellen Spektroskopie wird man typisch den *Transmissionsgrad* (Englisch: *Transmittance*) T

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (10.3.2)$$

berechnen und ihn gegen die Wellenzahl auftragen. Man erhält dadurch ein *Transmissionsspektrum*. Die Abbildung 10.5 zeigt ein solches Spektrum. Offensichtlich haben wir $0 \leq T \leq 1$. Ist $T = 0$ wird die gesamte Strahlung von den Molekülen

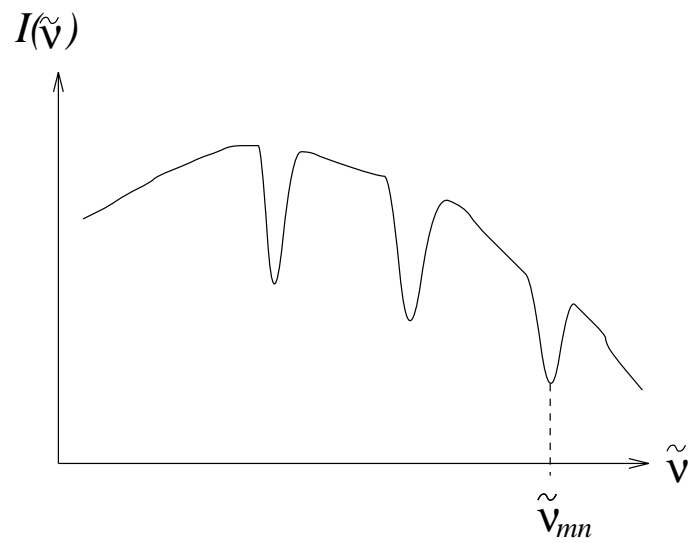


Abbildung 10.3: Ein Absorptionsspektrum. Die Intensität I ist als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ aufgetragen.

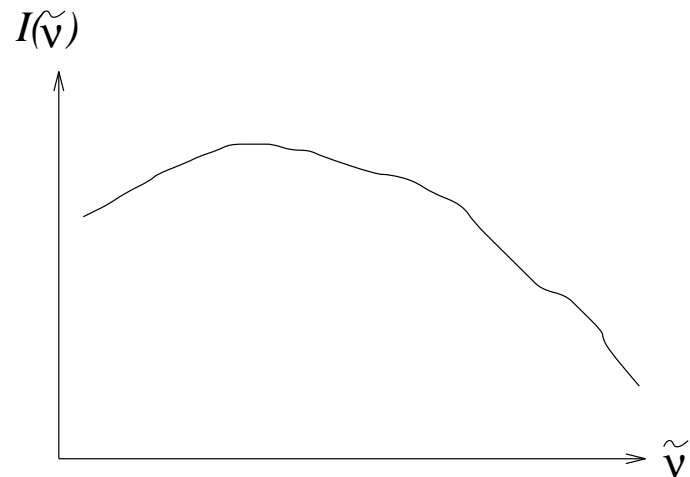


Abbildung 10.4: Ein Referenzspektrum, das heißt, ein Spektrum aufgenommen ohne absorbierende Moleküle in der Gaszelle. Die Intensität I ist als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ aufgetragen.

in der Zelle absorbiert, während für $T = 1$ keine Strahlung absorbiert wird. Der

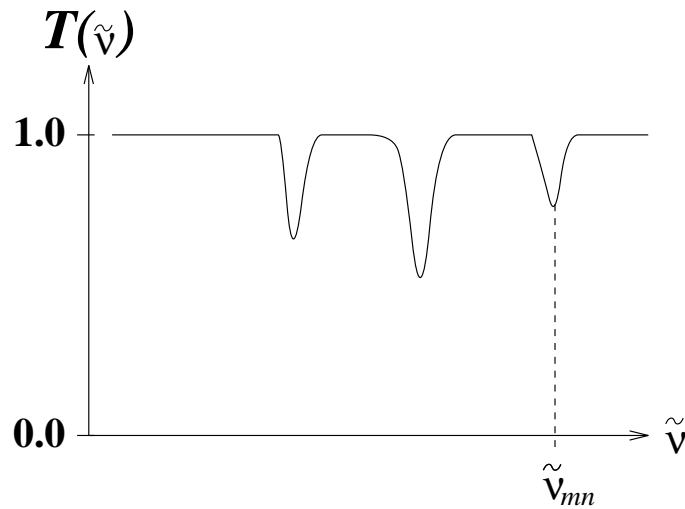


Abbildung 10.5: Ein Transmissionsspektrum.

Absorptionsgrad α (Englisch: *Absorptance*) ist definiert als

$$\alpha = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - T. \quad (10.3.3)$$

Wir definieren die *Napierische Absorbanz* als

$$A_{\text{Napier}} = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right), \quad (10.3.4)$$

wobei die Funktion \ln die natürliche Logarithmusfunktion ist ($\ln e = 1$). Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gln. (10.3.1)) gilt

$$A_{\text{Napier}} = c_K l \epsilon(\tilde{\nu}). \quad (10.3.5)$$

Die *dekadische Absorbanz* ist definiert als

$$A_{\text{Dekade}} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right), \quad (10.3.6)$$

wobei \log_{10} die Zehnerlogarithmusfunktion ist ($\log_{10} 10 = 1$). Da $\log_{10} x = \frac{\ln x}{\ln 10}$ gilt

$$A_{\text{Dekade}} = \frac{1}{\ln 10} c_K l \epsilon(\tilde{\nu}) \equiv c_K l \epsilon_{\text{Dekade}}(\tilde{\nu}), \quad (10.3.7)$$

wobei

$$\epsilon_{\text{Dekade}}(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\ln 10} \epsilon(\tilde{\nu}) \quad (10.3.8)$$

der *dekadische Absorptionskoeffizient* ist.

10.4 Verbreiterungseffekte

Im Abschnitt 10.1 behaupteten wir, daß ein Übergang zwischen den Niveaus m und n nur möglich ist, wenn Gln. (10.1.1) erfüllt ist, so daß die Energie erhalten bleibt. Folglich müsste im Grunde genommen der Absorptionskoeffizient $\epsilon(\tilde{\nu})$ einer Linie den in der Abb. 10.6a dargestellten Verlauf aufweisen: Absorption findet nur bei einer bestimmten Wellenzahl $\tilde{\nu}_{mn}$ statt. In wirklichen spektroskopischen Experimenten findet man, daß $\epsilon(\tilde{\nu})$ eine glockenförmige Funktion ist (Abb. 10.6b). Die Absorption ist zwar bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{mn}$ am stärksten, aber die Linie ist *verbreitert*. Die Linienverbreiterung ist auf Effekte zurückzuführen, die wir im folgenden kurz erörtern werden.

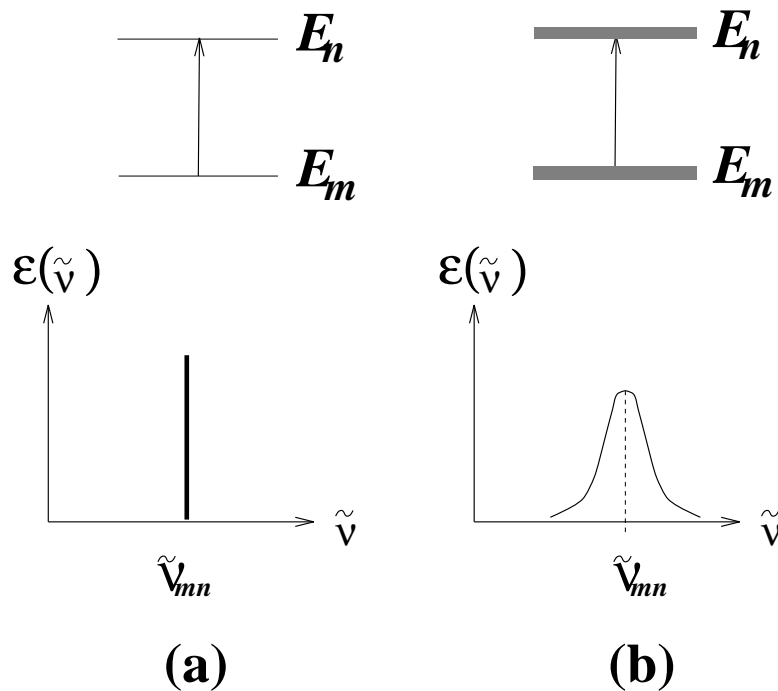


Abbildung 10.6: Der Absorptionskoeffizient einer Linie (a) im Idealfall und (b) im wirklichen Leben.

Mathematisch beschreibt man die Linienverbreiterung durch eine *Linienformfunktion* $\mathcal{F}(\tilde{\nu})$. Der Absorptionskoeffizient einer einzelnen Linie ist gegeben als:

$$\epsilon(\tilde{\nu}) = A \mathcal{F}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{mn}). \quad (10.4.1)$$

Man normiert die Linienformfunktion so daß

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1. \quad (10.4.2)$$

Die Gleichung (10.4.1) ergibt folglich

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_{\text{Linie}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}. \quad (10.4.3)$$

Der Parameter A ist die Fläche, die durch die Funktion $\epsilon(\tilde{\nu})$ eingeschlossen wird (Abb. 10.7).

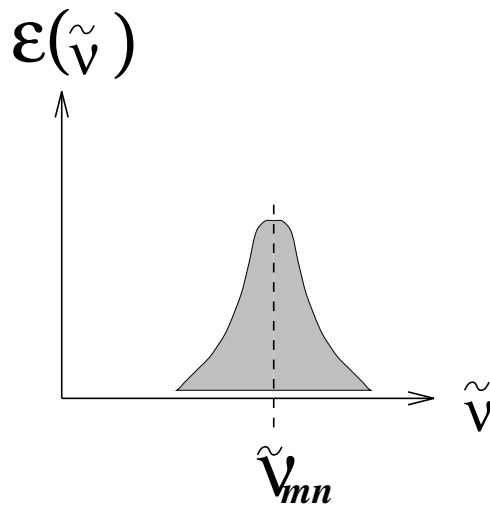


Abbildung 10.7: Die Fläche $A = \int_{\text{Linie}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$.

Wir werden jetzt einige Effekte diskutieren, die zur Linienverbreiterung beitragen:

10.4.1 Natürliche Linienbreite

Die Heisenbergsche Unschärferelation

$$\delta E_n \delta t_n \approx \hbar \quad (10.4.4)$$

besagt, daß die Energie E_n des Zustandes n mit einer Unschärfe

$$\delta E_n \approx \frac{\hbar}{\delta t_n} \quad (10.4.5)$$

behaftet ist, wobei δt_n die *Lebenszeit* des Zustandes n ist. Die Lebenszeit ist gegeben als

$$\delta t_n = \left(\sum_m A_{nm} \right)^{-1}, \quad (10.4.6)$$

wobei A_{nm} ein Einstein-Koeffizient für spontane Emission ist, und die Summe über alle Zustände m mit $E_m < E_n$ läuft. Ein Molekül, das durch einen Strahlungsprozess in dem Zustand n “ankommt”, wird im Durchschnitt den Zeitraum δt_n in diesem Zustand verweilen, bevor es durch spontane Emission in einen anderen Zustand m (mit $E_m < E_n$) übergeht. Die *natürlichen Linienbreiten* δE_n liefern im Prinzip Beiträge zur beobachteten Linienbreite. Für die Zustände, die man in der Rotations-Schwingungsspektroskopie normalerweise beobachtet, ist dieser Beitrag jedoch fast immer so klein, daß man ihn vernachlässigen kann.

10.4.2 Dopplerverbreiterung

Die *Dopplerverbreiterung* ist eine Folge des bekannten “Doppler-Effekts”. Betrachten wir das in der Abb. 10.2 dargestellte Experiment, wird die Energieerhaltungsgleichung Gln. (10.1.1) eigentlich nur für ein Molekül gelten, das sich relativ zur Lichtquelle nicht bewegt. Im wirklichen Experiment führen die Moleküle in der Gaszelle natürlich Translationsbewegungen aus und ihre Geschwindigkeiten relativ zur Lichtquelle sind nicht Null. Hat ein Molekül die vektorielle Geschwindigkeit \mathbf{v} relativ zur Lichtquelle, absorbiert es bei der Wellenzahl

$$\tilde{\nu}_{\text{Doppler}} = \tilde{\nu}_{mn} \left(1 + \frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}}{c} \right), \quad (10.4.7)$$

wobei \mathbf{e} ein Einheitsvektor ist, der die Ausbreitungsrichtung des Lichtes definiert, und $\tilde{\nu}_{mn}$ durch Gln. (10.1.1) gegeben ist. Befinden die Moleküle in der Gaszelle sich in thermischem Gleichgewicht bei der absoluten Temperatur T , ist ihre Geschwindigkeitsverteilung durch den Boltzmann’schen E -Satz (in der Form der Maxwell-Boltzmann’schen Verteilungsfunktion) gegeben. Man kann relativ einfach zeigen, daß diese Geschwindigkeitsverteilung zu einer Gaußförmigen Linienformfunktion führt:

$$\mathcal{F}_G(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{mn}) = \frac{2}{\Delta\nu_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left(-4 \ln 2 \left[\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{mn}}{\Delta\nu_G} \right]^2 \right). \quad (10.4.8)$$

Der Vorfaktor der Exponentialfunktion wurde so gewählt, daß diese Funktion die Gln. (10.4.2) erfüllt. Man erkennt unschwer, daß die Funktion \mathcal{F}_G ihren Maximalwert

$$(\mathcal{F}_G)_{\max} = \frac{2}{\Delta\nu_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (10.4.9)$$

für $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{mn}$ annimmt. Für $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{mn} \pm \Delta\nu_G/2$ ist

$$\mathcal{F}_G(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{mn}) = \frac{1}{2} (\mathcal{F}_G)_{\max}. \quad (10.4.10)$$

Die Größe $\Delta\nu_G$ ist also die *Halbwertbreite* der Funktion, das heißt, die volle Breite bei halber Höhe (Englisch: *Full Width at Half Height*, *FWHH* oder *Full Width at Half Maximum*, *FWHM*). Auf der Basis der Maxwell-Boltzmann'schen Verteilungsfunktion kann man zeigen, daß die durch Dopplerverbreiterung verursachte Halbwertbreite als

$$\Delta\nu_G = 2 \frac{\tilde{\nu}_{mn}}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{M}} \quad (10.4.11)$$

gegeben ist, wobei M die Gesamtmasse des Moleküls ist.

10.4.3 Druckverbreiterung

In unserem spektroskopischen Experiment betrachten wir eine große Anzahl von Molekülen in einer Zelle. Wir haben bisher angenommen, daß jedes Molekül als isoliert betrachtet werden kann, das heißt, daß es nicht von den anderen Molekülen beeinflusst wird. Dieses ist natürlich nicht völlig wahr. In Wirklichkeit wechselwirken die Moleküle durch Stöße und durch intermolekulare Kräfte. Dieses führt in erster Linie zu einer leichten "Verschmierung" der molekularen Energieniveaus, und man bezeichnet diesen Effekt als *Druckverbreiterung*. Druckverbreiterung ist ein kompliziertes Phänomen und kann nicht, so wie die Dopplerverbreiterung, im Rahmen eines einfachen Modells verstanden werden. Es gibt verschiedene theoretische Modelle für Druckverbreiterung, und sie liefern fast alle eine Lorentzförmige Linienformfunktion:

$$\mathcal{F}_L(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{mn}) = \frac{2\Delta\nu_L}{\pi} \frac{1}{\Delta\nu_L^2 + 4[\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{mn}]^2}. \quad (10.4.12)$$

Die Halbwertbreite dieser Funktion ist $\Delta\nu_L$ und die Funktion erfüllt Gln. (10.4.2).

10.4.4 Wandstoß-Verbreiterung

Nicht nur Wechselwirkung zwischen den Molekülen in der Gaszelle, sondern auch Wechselwirkungen (hauptsächlich Stöße) zwischen den Molekülen und den Wänden der Zelle führen zu einer Verbreiterung der beobachteten Absorptionslinien. Diesen Effekt nennt man *Wandstoß-Verbreiterung*.

10.4.5 Sättigungs-Verbreiterung

Ein weiterer Verbreiterungseffekt ist die *Sättigungs-Verbreiterung*. Sie tritt auf, wenn die Linienstärken (Gln. (10.2.16)) der beobachteten Linien hoch sind, die Intensität I_0 (Abb. 10.2) des eingestrahlten Lichtes hoch ist und die Konzentration c_K (Abb. 10.2) der absorbierenden Moleküle niedrig ist. Unter diesen Umständen kann das eingestrahlte Licht die Besetzungszahlen N_m so verändern, daß sie entscheidend von denen des thermischen Gleichgewichts abweichen. Dieses führt zu einer Zunahme der stimulierten Emission, die sich als eine Verbreiterung der Linien äussert. Sättigungs-Verbreiterung tritt hauptsächlich in der Mikrowellenspektroskopie auf, weil die Energiedifferenzen zwischen den in einem Übergang beteiligten Zuständen dort klein sind, so daß Änderungen der Besetzungszahlen besonders leicht erreicht werden. Auch in der Laserspektroskopie kann Sättigungs-Verbreiterung wegen des hohen I_0 -Wertes eines Lasers auftreten.

10.4.6 Das Voigt-Profil

In der Infrarotspektroskopie liefern Doppler- und Druckverbreiterung die hauptsächlichlichen Beiträge zur Linienformfunktion. Die tatsächliche, beobachtete Linienformfunktion $\mathcal{F}_V(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{mn})$ wird in diesem Fall als die sogenannte *Faltung* (Englisch: *convolution*) der Gaußförmigen Funktion $\mathcal{F}_G(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{mn})$ in Gln. (10.4.8) (die von der Dopplerverbreiterung herrührt) und der Lorentzförmigen Funktion $\mathcal{F}_L(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{mn})$ in Gln. (10.4.12) (die von der Druckverbreiterung herrührt) erhalten:

$$\mathcal{F}_V(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}_G(\tilde{\nu}') \mathcal{F}_L(\tilde{\nu}' - \tilde{\nu}) d\tilde{\nu}'. \quad (10.4.13)$$

Die Funktion $\mathcal{F}_V(\tilde{\nu})$ nennt man eine *Voigt-Funktion* oder ein *Voigt-Profil*.

Im allgemeinen gilt: wenn mehrere Effekte zur Linienformfunktion beitragen, wird die beobachtete Linienformfunktion durch Faltung der Funktionen berechnet, die von den einzelnen Effekten erzeugt werden.

Wir haben hier nur die “molekülinternen” Beiträge zur Linienformfunktion erörtert. Die experimentelle Technik, die zur Aufnahme des Spektrums benutzt wird, wird zusätzliche Beiträge erzeugen, die wir jedoch hier nicht diskutieren werden.

10.5 Der integrierte Absorptionskoeffizient

In Gln. (10.2.15) beschrieben wir den Zusammenhang zwischen dem Einstein-Koeffizienten der Absorption B_{mn} und der Linienstärke $S(n \leftarrow m)$ (Gln. (10.2.16)). Gleichung (10.2.15) gilt für den Fall, in dem die beiden Zustände n und m nicht entartet sind. Das heißt, daß es nur eine Wellenfunktion ψ_n gibt, die den Zustand mit der Energie E_n beschreibt, und daß es nur eine Wellenfunktion ψ_m gibt, die den Zustand mit der Energie E_m beschreibt. Wir betrachten jetzt den in der Spektroskopie üblichen Fall, bei dem der Zustand mit Energie E_n g_n -fach entartet ist, und der Zustand mit Energie E_m g_m -fach entartet ist. Es gibt also nun g_n Wellenfunktionen $\psi_n^{(i_n)}$, $i_n = 1, 2, 3, \dots, g_n$, die alle zur Energie E_n "gehören" und g_m Wellenfunktionen $\psi_m^{(i_m)}$, $i_m = 1, 2, 3, \dots, g_m$, die alle zur Energie E_m gehören. Jede Rotations-Schwingungs-Energieniveau ist $2J + 1$ -fach entartet wegen der Quantenzahl m , die die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die raumfeste Z -Achse beschreibt (siehe Abschnitt 9.1), und zusätzliche Entartungen treten wegen des Kernspins auf (siehe unten).

In diesem Falle gilt, daß der gesamte, integrierte Absorptionskoeffizient für den Absorptionsübergang vom Energieniveau E_m zum Energieniveau E_n (das heißt, die durch die Funktion $\epsilon(\tilde{\nu})$ eingeschlossene Fläche; siehe Abb. 10.7) wie folgt gegeben ist:

$$\int_{\text{Linie}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{8\pi^3}{3hc(4\pi\epsilon_0)} \tilde{\nu}_{mn} \left[\frac{N_m}{g_m} - \frac{N_n}{g_n} \right] S(n \leftarrow m), \quad (10.5.1)$$

wobei die Linienstärke $S(n \leftarrow m)$ als

$$S(n \leftarrow m) = \sum_{i_n=1}^{g_n} \sum_{i_m=1}^{g_m} \sum_{A=X,Y,Z} \left| \int (\psi_n^{(i_n)})^* \mu_A \psi_m^{(i_m)} dV \right|^2 \quad (10.5.2)$$

gegeben ist. Für entartete Zustände enthält die Linienstärke also Summationen über alle vorkommenden Entartungen. Die Besetzungszahlen N_m und N_n in Gln. (10.5.1) bezeichnen jetzt die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit mit den Energien E_m beziehungsweise E_n , unabhängig davon, durch welche der entarteten Wellenfunktionen das Molekül beschrieben wird.

Herrscht thermisches Gleichgewicht bei der absoluten Temperatur T , haben wir nach dem Boltzmann'schen E -Satz:

$$N_m = \frac{N}{Q} g_m \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (10.5.3)$$

mit einem analogen Ausdruck für N_n . In Gln. (10.5.3) bezeichnet N die Gesamtzahl

der Moleküle pro Volumeneinheit in der Gaszelle, und Q ist die *Zustandssumme*

$$Q = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right), \quad (10.5.4)$$

die über alle Energien E_j des Moleküls läuft. Bei thermischem Gleichgewicht ergibt $\int_{\text{Linie}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ sich zu

$$\begin{aligned} & \int_{\text{Linie}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \\ &= \frac{8\pi^3 \tilde{\nu}_{mn}}{3hc(4\pi\epsilon_0)} \frac{N}{Q} \left[\exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \right] S(n \leftarrow m) \\ &= \frac{8\pi^3 \tilde{\nu}_{mn}}{3hc(4\pi\epsilon_0)} \frac{N}{Q} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_{mn}}{kT}\right) \right] S(n \leftarrow m). \end{aligned} \quad (10.5.5)$$

Bei der Herleitung der Gln. (10.5.5) wurde angenommen, daß Intensitätsbeiträge aus spontaner Emission vernachlässigt werden können. Dieses ist bei gängigen spektroskopischen Experimenten gut erfüllt.

Es ist in der Spektroskopie üblich, die Größe $\int_{\text{Linie}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ für eine normierte Moleküldichte von 1 mol/Volumeneinheit (typisch 1 mol/cm³) anzugeben. Diese Normierung wird erreicht, wenn man in Gln. (10.5.5) N durch die Avogadro'sche Zahl N_A ersetzt.

10.6 Die Linienstärke

10.6.1 Auswahlregel und Molekülsymmetrie

Bevor wir uns der Berechnung der in Gln. (10.5.2) gegebenen Linienstärke zuwenden, werden wir kurz den Begriff der *Auswahlregel* definieren. Würde man aus sämtlichen Energieniveaus eines Moleküls zwei willkürliche Niveaus herausgreifen und die Linienstärke für den Übergang zwischen ihnen berechnen, wäre die Wahrscheinlichkeit glücklicherweise sehr hoch, daß sich für diese Linienstärke der Wert Null ergäbe. Ein Übergang, dessen Linienstärke gleich Null ist, findet natürlich nicht statt. Von allen denkbaren Übergängen eines Moleküls findet nur ein ganz kleiner Teil tatsächlich statt. Bevor man versucht, durch algebraische und numerische Methoden die Linienstärke eines Übergangs zu berechnen, kann man oft Aussagen darüber machen, ob

die Liniestärke überhaupt ungleich Null ist. Man findet, daß die Wellenfunktionen $\psi_n^{(i_n)}$ und $\psi_m^{(i_m)}$, die Anfangs- bzw. Endzustand des Überganges beschreiben, ganz bestimmte Bedingungen erfüllen müssen, damit die Liniestärke $S(n \leftarrow m)$ ungleich Null ist, und wir werden hier das erste Beispiel einer Auswahlregel diskutieren.

Auswahlregeln werden oft durch *Symmetriebetrachtungen* hergeleitet. Wir sind früher in diesem Skriptum kurz auf Ergebnisse eingegangen, die mit Hilfe der Molekülsymmetrie ermittelt worden sind. Wir können aber hier nicht eine ausführliche Beschreibung der Molekülsymmetrie geben. Eine Art von Molekülsymmetrie, die man zur Herleitung von Auswahlregeln benutzen kann, ist die *Permutations-Inversionssymmetrie*, die ausgiebig im Buch “Molecular Symmetry and Spectroscopy” von *P. R. Bunker* (Academic Press, New York, 1979, ISBN 0-12-141350-0) behandelt worden ist. Im folgenden nennen wir dieses Buch *PRB*. Symmetriebetrachtungen erlauben es oft, die Struktur eines Molekülspektrums vorherzusagen, bevor man praktische Rechnungen für dieses Molekül durchgeführt hat. In der theoretischen Behandlung der Permutations-Inversionssymmetrie betrachtet man zwei Typen von Symmetrieeoperationen:

1. *Permutationen identischer Kerne*, wobei zwei oder mehrere identische Kerne untereinander ausgetauscht werden.
2. *Die räumliche Inversion E^** , das heißt eine Spiegelung aller Teilchen [Kerne und Elektronen] im Massenschwerpunkt der Kerne.

Die mathematische Methode, die man zur Beschreibung der Permutations-Inversionssymmetrie eines Moleküls benutzt, bezeichnet man allgemein als die *Gruppentheorie* [siehe F.C. Cotton, “Chemical Applications of Group Theory”, Second Edition, Wiley-Interscience, New York, 1973, ISBN 0-471-17570-6, Kapitel 2,4 und 6. Wir werden im restlichen Teil dieses Abschnittes dieses Buch als *FCC* bezeichnen]. Für ein gegebenes Molekül kann man eine gruppentheoretische Analyse durchführen, die man wie folgt zusammenfassen kann:

- i. Die möglichen Permutationen identischer Kerne, die Inversionsoperation und die Operationen, die als Verknüpfungen einer möglichen Permutation mit der Inversion zustande kommen, werden in eine (*Symmetrie-*) *Gruppe* zusammengestellt. Gruppen sind mathematische Gebilde, die bestimmte *Gruppenaxiome* erfüllen [siehe *FCC* Kapitel 2]. Die aufgestellte Gruppe nennt man die *CNPI-Gruppe* des Moleküls [Complete Nuclear Permutation Inversion Group, siehe *PRB* Kapitel 9]. Normalerweise benutzt man bei der Symmetrie-Analyse nicht

die gesamte CNPI-Gruppe als Symmetriegruppe. Es ist oft ausreichend, eine Teilmenge (Untergruppe) der CNPI-Gruppe zu benutzen. Man nennt diese kleinere Gruppe die *molekulare Symmetriegruppe* [*MS-Gruppe*, siehe *PRB* Kapitel 9]. Es gibt aber auch Fälle, bei welchen die sinnvolle MS-Gruppe identisch mit der CNPI-Gruppe ist.

- ii. Hat man die MS-Gruppe aufgestellt, dann ermittelt man nach eindeutigen, mathematischen Gesetzen die sogenannten *irreduziblen Darstellungen* dieser Gruppe [für die meisten Gruppen sind die irreduziblen Darstellungen schon bekannt und sind in Büchern wie *PRB* und *FCC* in den sogenannten *Charaktertafeln* tabellarisch zusammengestellt]. Eine irreduzible Darstellung kann als eine Vorschrift aufgefaßt werden, die besagt, wie eine Wellenfunktion (die zu dieser irreduziblen Darstellung gehört) sich bei der Durchführung der Operationen aus der Symmetriegruppe *transformiert*. Die irreduzible Darstellung schreibt also vor, wie diese Wellenfunktion sich verändert, wenn man die Operationen in der Symmetriegruppe (Permutationen identischer Teilchen und/oder Inversion) ausführt. Eine gegebene Gruppe wird im allgemeinen eine kleine Anzahl irreduzibler Darstellungen haben.
- iii. Die zentrale Aussage der Gruppentheorie ist nun, daß man *jeder Wellenfunktion* des gegebenen Moleküls, die wir hier antreffen, notwendigerweise eine irreduzible Darstellung zuordnen kann. Wenn wir untersuchen, wie sich die verschiedenen Wellenfunktionen des Moleküls bei der Durchführung der Symmetrieeoperationen verändern (das heißt, wie sie *transformieren*), gibt es für die Transformationseigenschaften jeder Wellenfunktion nur eine kleine, begrenzte Anzahl von Möglichkeiten. Diese Möglichkeiten entsprechen den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe. Wir können die irreduzible Darstellung, nach welcher eine Wellenfunktion transformiert, dazu benutzen, diese Wellenfunktion zu kennzeichnen. Die Gruppentheorie kann weiterhin benutzt werden, die quantenchemischen Berechnungen zu vereinfachen (so daß Rechenzeit gespart werden kann).

Wir haben hier versucht, den Inhalt der beiden Bücher *PRB* und *FCC* auf etwa zwei Seiten zu komprimieren. Das Ergebnis ist natürlich eine recht grobe Skizze der Gruppentheorie geworden. Wir werden die skizzierten Ideen für das Wassermolekül exemplarisch darstellen:

Das Wassermolekül, H_2O , besitzt zwei identische Wasserstoffkerne. Die einzige Permutation identischer Kerne, die für dieses Molekül möglich ist, ist also die Vertauschung dieser beiden Kerne. Wir numerieren die beiden Wasserstoffkerne als

1 und 2 (und den Sauerstoffkern als 3) und bezeichnen die Vertauschung von 1 und 2 als (12) [diese Operation wird als “eins-zwei” und *nie* als “zwölf” gelesen]. Als mögliche Symmetrieeoperationen gibt es ferner die Inversion E^* , wobei die zwei Wasserstoffkerne, der Sauerstoffkern und die zehn Elektronen im Massenschwerpunkt der Kerne gespiegelt werden, und die Operation (12)* [“eins-zwei-stern”], wobei man erst E^* und dann (12) ausführt [oder erst (12) und dann E^* ausführt; die Reihenfolge spielt keine Rolle]. Endlich muß die Symmetriegruppe aus formalen Gründen ein sogenanntes neutrales Element E enthalten. Dieses Element ist eine Symmetrieeoperation, die überhaupt nichts bewirkt. Wenn man also die Operation E ausführt, ist das System nach der Operation genau so, wie es vorher war.

Die vier Symmetrieeoperationen können jetzt als eine Gruppe aufgefaßt werden. Man nennt [PRB] im vorliegenden Fall diese Gruppe $C_{2v}(M)$:

$$C_{2v}(M) = \{E, (12), E^*, (12)^*\}. \quad (10.6.1)$$

Man kann jetzt zeigen, daß diese Gruppe vier irreduzible Darstellungen hat. Man nennt diese Darstellungen A_1 , A_2 , B_1 und B_2 . Es stellt sich heraus, daß wir im vorliegenden Fall immer die Transformation einer Wellenfunktion ψ bei der Durchführung einer Gruppenoperation R [wobei R der Gruppe $\{E, (12), E^*, (12)^*\}$ angehört] wie folgt beschreiben können

$$R\psi = \chi_\Gamma(R)\psi, \quad (10.6.2)$$

wobei der Faktor $\chi_\Gamma(R)$ von der Symmetrieeoperation R und von der irreduziblen Darstellung Γ [$\Gamma = A_1, A_2, B_1$ oder B_2] abhängt. Die vier irreduziblen Darstellungen entsprechen den folgenden vier Möglichkeiten für die Transformationseigenschaften einer Wellenfunktion

- A_1 : Die Funktion ist bei allen vier Operationen $E, (12), E^*, (12)^*$ unverändert.
- A_2 : Die Funktion ist bei der Operation E (offensichtlich) unverändert. Sie bleibt bei der Operation (12) unverändert, aber wechselt bei der Operation E^* ihr Vorzeichen. Bei der Operation $(12)^* = (12)E^*$ muß sie dann notwendigerweise ihr Vorzeichen wechseln.
- B_1 : Die Funktion ist bei der Operation E unverändert. Sie wechselt bei der Operation (12) *und* bei der Operation E^* ihr Vorzeichen und muß dann bei der Operation $(12)^* = (12)E^*$ notwendigerweise unverändert bleiben.
- B_2 : Die Funktion ist bei der Operation E unverändert. Sie wechselt bei der Operation (12) ihr Vorzeichen aber bleibt bei der Operation E^* unverändert. Bei der Operation $(12)^* = (12)E^*$ muß sie dann notwendigerweise ihr Vorzeichen wechseln.

Tabelle 10.1: Charaktertafel der molekularen Symmetriegruppe $C_{2v}(M)$.

| | E | (12) | E^* | $(12)^*$ |
|-------|-----|--------|----------|-----------|
| | E | C_2 | σ | σ' |
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| B_1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 |

Durch diese Definitionen können wir feststellen, daß zum Beispiel: $\chi_{A_1}(E) = \chi_{A_1}((12)) = \chi_{A_1}(E^*) = \chi_{A_1}((12)^*) = 1$ und $\chi_{A_2}(E) = \chi_{A_2}((12)) = 1$, aber $\chi_{A_2}(E^*) = \chi_{A_2}((12)^*) = -1$. Die Größen $\chi_\Gamma(R)$ nennt man die *Charaktere* der irreduziblen Darstellungen. Sie werden für eine gegebene Gruppe in der *Charaktertafel* zusammengefaßt. Die Tabelle 10.1 stellt die Charaktertafel für die Gruppe $C_{2v}(M)$ dar.

Es muß gelten, daß jede Wellenfunktion des Wassermoleküls, die wir hier antreffen, sich nach einer der irreduziblen Darstellungen A_1 , A_2 , B_1 oder B_2 transformieren muß, so daß eine Wellenfunktion durch “ihre” irreduzible Darstellung “etikettiert” (“*labeled*”) werden kann.

Ein wichtiges Ergebnis der Gruppentheorie besagt nun, daß das Integral

$$\int (\psi_n^{(in)})^* \mu_A \psi_m^{(im)} dV,$$

das in den Ausdruck für die Linienstärke (Gln. (10.5.2)) eingeht, nur dann ungleich Null ist, wenn der Integrand $(\psi_n^{(in)})^* \mu_A \psi_m^{(im)}$ zur *totalsymmetrischen Darstellung* der molekularen Symmetriegruppe gehört. Dieser Integrand ist ja eine denkbare Wellenfunktion des Moleküls, und man kann ihm folglich eine irreduzible Darstellung zuordnen. Die totalsymmetrische Darstellung ist so beschaffen, daß eine Wellenfunktion, die zur totalsymmetrischen Darstellung gehört, bei allen Symmetrioperationen der Gruppe unverändert bleibt. Für die Gruppe $C_{2v}(M)$ (Tabelle 10.1) ist A_1

die totalsymmetrische Darstellung, und jede andere Symmetriegruppe hat eine analoge irreduzible Darstellung, die man konventionsgemäß immer in der ersten Zeile der Charaktertafel schreibt.

Die Dipolmomentkomponente μ_A gehört immer zu einer irreduziblen Darstellung, die bei allen Permutationen (ijk...) den Charakter +1 hat und bei allen Permutations-Inversions-Operationen (E^* oder (ijk...)^{*}) den Charakter -1 hat. Für die Gruppe $C_{2v}(M)$ (Tabelle 10.1) ist diese Darstellung A_2 , und jede andere Symmetriegruppe hat eine analoge irreduzible Darstellung.

Kehren wir nun zum Wassermolekül zurück. Wir betrachten einen Übergang, bei welchem die Wellenfunktion $\psi_n^{(i_n)}$ zur irreduziblen Darstellung Γ_n der Gruppe $C_{2v}(M)$ gehört, während $\psi_m^{(i_m)}$ zur irreduziblen Darstellung Γ_m gehört. Damit der Integrand $(\psi_n^{(i_n)})^* \mu_A \psi_m^{(i_m)}$ zur totalsymmetrischen Darstellung gehören kann, muß nach Tabelle 10.1 das Produkt $(\psi_n^{(i_n)})^* \psi_m^{(i_m)}$ zur Darstellung A_2 gehören. Mit Hilfe der Tabelle 10.1 kann man unschwer feststellen, daß dieses für $(\Gamma_n, \Gamma_m) = (A_1, A_2)$ oder für $(\Gamma_n, \Gamma_m) = (A_2, A_1)$ oder für $(\Gamma_n, \Gamma_m) = (B_1, B_2)$ oder für $(\Gamma_n, \Gamma_m) = (B_2, B_1)$ der Fall ist.

- Hat die Wellenfunktion $\psi_m^{(i_m)}$ des Anfangszustandes die Symmetrie A_1 , muß die Wellenfunktion $\psi_n^{(i_n)}$ die Symmetrie A_2 haben, damit der Übergang stattfinden kann.
- Hat die Wellenfunktion $\psi_m^{(i_m)}$ des Anfangszustandes die Symmetrie A_2 , muß die Wellenfunktion $\psi_n^{(i_n)}$ die Symmetrie A_1 haben, damit der Übergang stattfinden kann.
- Hat die Wellenfunktion $\psi_m^{(i_m)}$ des Anfangszustandes die Symmetrie B_1 , muß die Wellenfunktion $\psi_n^{(i_n)}$ die Symmetrie B_2 haben, damit der Übergang stattfinden kann.
- Hat die Wellenfunktion $\psi_m^{(i_m)}$ des Anfangszustandes die Symmetrie B_2 , muß die Wellenfunktion $\psi_n^{(i_n)}$ die Symmetrie B_1 haben, damit der Übergang stattfinden kann.

Wir können diese Auswahlregeln wie folgt zusammenfassen:

$$\begin{aligned} A_1 &\leftrightarrow A_2 \\ B_1 &\leftrightarrow B_2 \end{aligned} \tag{10.6.3}$$

Analoge Symmetrierauswahlregeln können für jedes Molekül aufgestellt werden.

In den Kapiteln 4 und 7 haben wir bereits die *Punktgruppensymmetrie* erwähnt. Punktgruppensymmetrie ist eine alternative Formulierung der Permutations-Inversions-Symmetrie, die aus historischen Gründen noch benutzt wird. Die Punktgruppensymmetrie wird bei *FCC* ausgiebig behandelt. Die theoretischen Hintergründe der Permutations-Inversions-Symmetrie und der Punktgruppensymmetrie sind identisch, aber in der Punktgruppensymmetrie gibt man eine andere Interpretation der Symmetrieeoperationen. Zum Beispiel interpretiert man für das Wassermolekül die Operation (12) als eine Drehung C_2 um 180° um eine Achse, die den Bindungswinkel halbiert, *wenn das Wassermolekül in seiner Gleichgewichtskonfiguration ist!* Man interpretiert ferner die Operation E^* als eine Spiegelung σ in der Ebene, die durch die drei Kerne definiert wird, und die Operation (12)* interpretiert man als eine Spiegelung σ' in einer Ebene, die senkrecht zur molekularen Ebene orientiert ist und die C_2 -Achse beinhaltet, *wenn das Wassermolekül in seiner Gleichgewichtskonfiguration ist!* Man nennt diese Gruppe von Drehungen und Spiegelungen die molekulare Punktgruppe, aber sie ist in Wirklichkeit nur die molekulare Symmetriegruppe “in Verkleidung”. Die Symmetrieanalyse erfolgt also in der Punktgruppentheorie genau wie in der Theorie der Permutations-Inversions-Gruppen. Der genaue Zusammenhang zwischen Punktgruppen und molekulare Symmetriegruppen ist in *PRB* Kapitel 11 geschildert. In der Tabelle 10.1 ist der Zusammenhang zwischen der molekularen Symmetriegruppe $C_{2v}(M)$ und der Punktgruppe

$$C_{2v} = \{E, C_2, \sigma, \sigma'\}$$

angegeben.

Für lineare Moleküle gelten besondere Verhältnisse. In diesen Fällen ist die molekulare Punktgruppe nicht nur eine verkleidete Version der molekularen Symmetriegruppe. Lineare Moleküle werden in *PRB* Kapitel 12 behandelt.

10.6.2 Die Gesamt-Wellenfunktion. Kernspinfunktionen

Die Wellenfunktionen $\psi_m^{(im)}$ und $\psi_n^{(in)}$, die zur Berechnung der Linienstärke herangezogen werden, beschreiben Kernbewegung, Elektronenbewegung, Kernspin und Elektronenspin. Wir arbeiten normalerweise in einer Näherung, bei der eine solche Wellenfunktion als das Produkt von drei Faktoren geschrieben werden kann:

$$\psi_n^{(in)}(\mathbf{R}_n, \Xi_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e) = \psi_{\text{elec}}^{(n, i_n)}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e) \psi_{\text{nuc}}^{(n, i_n)}(\mathbf{R}_n) \psi_{\text{ns}}^{(n, i_n)}(\Xi_n). \quad (10.6.4)$$

In dieser Gleichung ist die Funktion $\psi_{\text{nuc}}^{(n,i_n)}(\mathbf{R}_n)$ die Lösung der Kern-Schrödinger-Gleichung (5.2.10). Die Funktion $\psi_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e)$ ist die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung (5.2.7). Für diese Funktion haben wir im Vergleich zum Abschnitt 5.2 die Notation geändert. In der *ab initio*-Theorie stellt es sich nämlich heraus, daß die elektronische Wellenfunktion ψ_{elec} notwendigerweise von den Spinkoordinaten der Elektronen ξ_i abhängen muß. Folglich haben wir hier diese Abhängigkeit explizit anzugeben, und dabei haben wir Ξ_e als eine symbolische Notation für alle elektronischen Spinkoordinaten ξ_i eingeführt. Wir werden hier nicht näher auf die genaue Natur dieser Koordinaten eingehen. Endlich haben wir eine Kern-Spinfunktion $\psi_{ns}^{(n,i_n)}(\Xi_n)$ eingeführt; diese Funktion hängt von den Spinkoordinaten der Kerne (mit symbolischem Namen Ξ_n) ab. Es ist gewöhnlicherweise eine annehmbare Näherung, die Abhängigkeit der Gesamt-Wellenfunktion von den Kernspin-Koordinaten Ξ_n durch die Faktorfunktion $\psi_{ns}(\Xi_n)$ zu beschreiben. In dieser Näherung vernachlässigen wir den Energiebetrag, der durch die Kopplung zwischen den Spins der Kerne und den anderen magnetischen Momenten im Molekül (herrührend von den Elektronenspins und von der Bahnbewegung der Kerne und Elektronen) entsteht. Das heißt, wir nehmen an, daß die Energie unabhängig von der Kernspinfunktion ist. Zustände, deren Wellenfunktionen denselben $\psi_{\text{elec}}^{(n,i_n)}\psi_{\text{nuc}}^{(n,i_n)}$ -Faktor aber verschiedene $\psi_{ns}(\Xi_n)^{(n,i_n)}$ -Faktoren enthalten, sind also *entartet*. Der Kernspin-Beitrag zur Energie (*Hyperfeinstruktur*) ist im allgemeinen sehr klein und kann oft vernachlässigt werden. Um die Linienstärke zufriedenstellend beschreiben zu können, muß man jedoch die durch den Kernspin entstehenden Entartungen berücksichtigen. Diese werden durch die Faktorfunktion $\psi_{ns}^{(n,i_n)}(\Xi_n)$ beschrieben.

Jeder Atomkern A besitzt eine *Spinquantenzahl* I_A . Diese Zahl ist für ein gegebenes Isotop eines Kern eine Konstante. Der Wert dieser Konstanten findet sich in der Zahlenmenge $0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3, 7/2, \dots$. Der Atomkern besitzt ferner $2I_A + 1$ *Spinfunktionen*, die man als $|I_A, M_{I_A}\rangle$ schreiben kann, wobei M_{I_A} die $2I_A + 1$ Werte $-I_A, -I_A + 1, -I_A + 2, \dots, I_A$ annimmt. Der Kernspin ist ein Drehimpulsvektor und wird von zwei quantenmechanischen Operatoren \mathbf{S}_A^2 und $\mathbf{S}_{A,Z}$ beschrieben. Der Operator \mathbf{S}_A^2 beschreibt das Betragsquadrat des Kernspinvektors und $\mathbf{S}_{A,Z}$ beschreibt seine Projektion auf die raumfeste Z -Achse. Die Funktionen $|I_A, M_{I_A}\rangle$ sind Eigenfunktionen von \mathbf{S}_A^2 und $\mathbf{S}_{A,Z}$:

$$\begin{aligned}\mathbf{S}_A^2 |I_A, M_{I_A}\rangle &= \hbar^2 I_A (I_A + 1) |I_A, M_{I_A}\rangle \\ \mathbf{S}_{A,Z} |I_A, M_{I_A}\rangle &= \hbar M_{I_A} |I_A, M_{I_A}\rangle.\end{aligned}\quad (10.6.5)$$

Für ein Molekül aus N Kernen $A_1, A_2, A_3, \dots, A_N$ kann man die Kernspin-Funktion $\psi_{ns}^{(n,i_n)}(\Xi_n)$ als ein Produkt der Kernspin-Funktionen der einzelnen Kerne bilden:

$$\psi_{ns}^{(n,i_n)}(\Xi_n) = |I_{A_1}, M_{I_{A_1}}\rangle |I_{A_2}, M_{I_{A_2}}\rangle |I_{A_3}, M_{I_{A_3}}\rangle \dots |I_{A_N}, M_{I_{A_N}}\rangle. \quad (10.6.6)$$

Für jede der N Faktorfunktionen gibt es $2I_{A_\eta} + 1$ mögliche $M_{I_{A_\eta}}$ -Werte ($\eta = 1, 2, 3, \dots, N$). Die Gesamtzahl der möglichen Kernspin-Funktionen $\psi_{ns}^{(n,i_n)}(\Xi_n)$ ist folglich $(2I_{A_1} + 1) \times (2I_{A_2} + 1) \times (2I_{A_3} + 1) \times \dots \times (2I_{A_N} + 1)$.

10.6.3 Das Pauliprinzip. Spinstatistische Gewichtsfaktoren

Wir setzen jetzt die Gesamt-Wellenfunktion des Moleküls (Gln. (10.6.4)) in das Integral

$$\int (\psi_n^{(i_n)})^* \mu_A \psi_m^{(i_m)} dV$$

ein. Dieses Integral geht in den Ausdruck für die Linienstärke (Gln. (10.5.2)) ein. Da die Dipolmoment-Komponente μ_A nicht von den Kernspin-Koordinaten Ξ_n abhängt, können wir dieses Integral wie folgt aufspalten:

$$\begin{aligned} & \int (\psi_n^{(i_n)})^* \mu_A \psi_m^{(i_m)} dV \\ &= \int (\psi_{\text{elec}}^{(n,i_n)} \psi_{\text{nuc}}^{(n,i_n)})^* \mu_A \psi_{\text{elec}}^{(m,i_m)} \psi_{\text{nuc}}^{(m,i_m)} d\mathbf{R}_n d\mathbf{r}_e d\Xi_e \\ & \times \int \psi_{ns}^{(n,i_n)}(\Xi_n)^* \psi_{ns}^{(m,i_m)}(\Xi_n) d\Xi_n. \end{aligned} \quad (10.6.7)$$

Das erste Integral auf der rechten Seite der Gln. 10.6.7 enthält die Integration über die räumlichen Kernkoordinaten \mathbf{R}_n , die räumlichen Elektronenkoordinaten \mathbf{r}_e und die Elektronenspinkoordinaten Ξ_e . Dieses Integral ist nur ungleich Null, wenn die beiden Funktionsprodukte $\psi_{\text{elec}}^{(m,i_m)} \psi_{\text{nuc}}^{(m,i_m)}$ und $\psi_{\text{elec}}^{(n,i_n)} \psi_{\text{nuc}}^{(n,i_n)}$ die Auswahlregel Gln. (10.6.3) erfüllen. Das zweite Integral auf der rechten Seite der Gln. 10.6.7 enthält nur die Integration über die Kernspinkoordinaten Ξ_n . Da die Kernspinfunktionen $\psi_{ns}^{(n,i_n)}(\Xi_n)$ und $\psi_{ns}^{(m,i_m)}(\Xi_n)$ orthonormal sind, gilt

$$\int \psi_{ns}^{(n,i_n)}(\Xi_n)^* \psi_{ns}^{(m,i_m)}(\Xi_n) d\Xi_n = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \psi_{ns}^{(n,i_n)}(\Xi_n) = \psi_{ns}^{(m,i_m)}(\Xi_n) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (10.6.8)$$

Damit das Integral auf der linken Seite der Gln. 10.6.7 einen Beitrag zur Linienstärke liefert, müssen die beiden Funktionen $\psi_n^{(i_n)}$ und $\psi_m^{(i_m)}$ dieselbe Kernspinfunktion enthalten. Wir haben bereits erwähnt, daß wir in einer Näherung arbeiten, bei welcher die Energie nicht von der Kernspinfunktion abhängt. Wenn man nach Gln. (10.5.2) die Linienstärke berechnet, muß man über alle entarteten Zustände mit der Energie E_m beziehungsweise E_n summieren. Man muß also unter anderem über die Zustände summieren, die aufgrund des Kernspins entartet sind. Die Gleichungen (10.6.7) und

(10.6.8) zeigen, daß wir diese Summation wie folgt ausführen können:

$$\begin{aligned} & \sum_{\text{Kernspin-Entartung}} \int (\psi_n^{(i_n)})^* \mu_A \psi_m^{(i_m)} dV \\ &= g_{ns} \int (\psi_{\text{elec}}^{(n,i_n)} \psi_{\text{nuc}}^{(n,i_n)})^* \mu_A \psi_{\text{elec}}^{(m,i_m)} \psi_{\text{nuc}}^{(m,i_m)} d\mathbf{R}_n d\mathbf{r}_e d\Xi_e, \end{aligned} \quad (10.6.9)$$

wobei g_{ns} die Anzahl der Kernspinfunktionen darstellt, die wir mit den Funktionen $\psi_{\text{elec}}^{(m,i_m)} \psi_{\text{nuc}}^{(m,i_m)}$ und $\psi_{\text{elec}}^{(n,i_n)} \psi_{\text{nuc}}^{(n,i_n)}$ sinnvoll verknüpfen können. Das heißt, wir können die Summation über die kernspinentarteten Zustände durch die Multiplikation mit dem kernspinstatistischen Gewichtungsfaktor g_{ns} ersetzen.

Wir berechnen wir nun g_{ns} ? Wir haben bereits angegeben, daß für ein Molekül aus N Kernen $A_1, A_2, A_3, \dots, A_N$ die Gesamtzahl der Kernspin-Funktionen $(2I_{A_1} + 1) \times (2I_{A_2} + 1) \times (2I_{A_3} + 1) \times \dots \times (2I_{A_N} + 1)$ beträgt. Man könnte zunächst glauben, daß diese Funktionen alle mit jedem Produkt $\psi_{\text{elec}}^{(m,i_m)} \psi_{\text{nuc}}^{(m,i_m)}$ verknüpft werden können. Dieses ist aber nicht der Fall. Die tatsächliche Anzahl von Kernspinfunktionen, die mit einem bestimmten Produkt $\psi_{\text{elec}}^{(m,i_m)} \psi_{\text{nuc}}^{(m,i_m)}$ verknüpft werden können, wird von einem Naturgesetz, dem sogenannten *Pauliprinzip*, bestimmt.

Das Pauliprinzip unterscheidet zwei Typen von Teilchen:

1. *Fermionen* sind Teilchen mit halbzahligem Spin ($I = 1/2, 3/2, \dots$). Beispiele für Fermionen sind Elektronen, Protonen und Neutronen.
2. *Bosonen* sind Teilchen mit ganzzahligem Spin ($I = 0, 1, 2, \dots$). Beispiele für Bosonen sind Deuteronen und Photonen.

Eine Aussage des Pauliprinzips ist nun: wenn ein System identische Fermionen enthält, dann muß bei der Vertauschung zweier identischen Fermionen die Gesamtwellenfunktion ihr Vorzeichen wechseln. Man sagt, daß Fermionen der *Fermi-Dirac Statistik* gehorchen.

Für Bosonen gilt nach dem Pauliprinzip, daß die Wellenfunktion bei Vertauschung von zwei identischen Bosonen unverändert bleibt, das heißt, die Wellenfunktion ist *symmetrisch*. Man sagt, daß Bosonen der *Bose-Einstein Statistik* gehorchen.

Wir nehmen das Molekül $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ als Beispiel. Jeder ^1H -Kern hat $I_{\text{H}} = 1/2$ und besitzt deshalb zwei Spinfunktionen,

$$\alpha_{\text{H}} = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\beta_{\text{H}} = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (10.6.10)$$

Der ^{16}O -Kern hat $I_{\text{O}} = 0$ und besitzt nur eine Kernspinfunktion,

$$\gamma_{\text{O}} = |0, 0\rangle. \quad (10.6.11)$$

Wir numerieren die beiden Wasserstoffkerne als 1 und 2 (und den Sauerstoffkern als 3). Die vier möglichen Kernspinfunktionen des Wassermoleküls sind $\alpha_{\text{H}}(1)\alpha_{\text{H}}(2)\gamma_{\text{O}}(3)$, $\alpha_{\text{H}}(1)\beta_{\text{H}}(2)\gamma_{\text{O}}(3)$, $\beta_{\text{H}}(1)\alpha_{\text{H}}(2)\gamma_{\text{O}}(3)$ und $\beta_{\text{H}}(1)\beta_{\text{H}}(2)\gamma_{\text{O}}(3)$, wobei wir durch Indizes in Klammern angegeben haben, zu welchem Kern die Faktorfunktionen gehören. Auf der Basis dieser vier Funktionen können wir die folgenden symmetrisierten Linearkombinationen bilden:

$$\begin{aligned} \psi_{ns}^{(1)}(\Xi_n) &= \alpha_{\text{H}}(1)\alpha_{\text{H}}(2)\gamma_{\text{O}}(3) \\ \psi_{ns}^{(2)}(\Xi_n) &= \beta_{\text{H}}(1)\beta_{\text{H}}(2)\gamma_{\text{O}}(3) \\ \psi_{ns}^{(3)}(\Xi_n) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\beta_{\text{H}}(1)\alpha_{\text{H}}(2) + \alpha_{\text{H}}(1)\beta_{\text{H}}(2)] \gamma_{\text{O}}(3) \\ \psi_{ns}^{(4)}(\Xi_n) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\beta_{\text{H}}(1)\alpha_{\text{H}}(2) - \alpha_{\text{H}}(1)\beta_{\text{H}}(2)] \gamma_{\text{O}}(3). \end{aligned} \quad (10.6.12)$$

Es ist einsichtig, daß die drei Kernspinfunktionen $\psi_{ns}^{(1)}(\Xi_n)$, $\psi_{ns}^{(2)}(\Xi_n)$ und $\psi_{ns}^{(3)}(\Xi_n)$ bei der Vertauschung der beiden identischen Wasserstoffkerne (das heißt, bei der Ausführung der Operation (12) in der molekularen Symmetriegruppe $C_{2v}(\text{M})$) unverändert bleiben, und daß die vierte Funktion $\psi_{ns}^{(4)}(\Xi_n)$ bei dieser Operation ihr Vorzeichen wechselt. Die Kernspinfunktionen sind unter der Inversionsoperation E^* unverändert, und folglich kann man mit Hilfe der Tabelle 10.1 feststellen, daß $\psi_{ns}^{(1)}(\Xi_n)$, $\psi_{ns}^{(2)}(\Xi_n)$ und $\psi_{ns}^{(3)}(\Xi_n)$ zur irreduziblen Darstellung A_1 der Gruppe $C_{2v}(\text{M})$ gehören, während $\psi_{ns}^{(4)}(\Xi_n)$ zur Darstellung B_2 gehört.

Die beiden Wasserstoffkerne haben $I_{\text{H}} = 1/2$ und sind Fermionen. Folglich fordert das Pauliprinzip, daß die Gesamtwellenfunktion (Gln. (10.6.4)) unter der Operation (12) ihr Vorzeichen wechseln soll. Tabelle 10.1 zeigt, daß die Gesamtwellenfunktion dann entweder zur irreduziblen Darstellung B_1 oder zur irreduziblen Darstellung B_2 der Gruppe $C_{2v}(\text{M})$ gehören muß. Betrachten wir nun einen Zustand, für welchen das Funktionsprodukt $\psi_{\text{elec}}^{(m, i_m)} \psi_{\text{nuc}}^{(m, i_m)}$ A_1 -Symmetrie oder A_2 -Symmetrie in $C_{2v}(\text{M})$ hat, können wir nur das Pauliprinzip erfüllen, wenn wir das Funktionsprodukt mit der Kernspinfunktion $\psi_{ns}^{(4)}(\Xi_n)$ multiplizieren. Nur in diesem Fall erhalten wir eine Gesamtwellenfunktion, die bei der Vertauschung der beiden Wasserstoffkerne antisymmetrisch ist. Es gibt also nur eine Kernspinfunktion, die für Funktionsprodukte $\psi_{\text{elec}}^{(m, i_m)} \psi_{\text{nuc}}^{(m, i_m)}$ mit A_1 - oder A_2 -Symmetrie eine erlaubte Gesamtwellenfunktion erzeugen kann. Folglich ist der kernspinstatistische Gewichtsfaktor $g_{ns} = 1$

für solche Funktionsprodukte. Für Funktionsprodukte $\psi_{\text{elec}}^{(m,i_m)}\psi_{\text{nuc}}^{(m,i_m)}$ mit B_1 - oder B_2 -Symmetrie erzeugen die drei Kernspinfunktionen $\psi_{ns}^{(1)}(\Xi_n)$, $\psi_{ns}^{(2)}(\Xi_n)$ und $\psi_{ns}^{(3)}(\Xi_n)$ Gesamtwellenfunktionen, die das Pauliprinzip erfüllen, so daß für diese Zustände $g_{ns} = 3$ ist.

Wir haben jetzt die Berechnung des kernspinstatistischen Gewichtsfaktors g_{ns} für das Wassermolekül exemplarisch vorgestellt. Der kernspinstatistische Gewichtsfaktor ist im allgemeinen als die Anzahl der Kernspinfunktionen definiert, die durch Multiplikation mit einer bestimmten Kern-Elektron-Wellenfunktion $\psi_{\text{elec}}^{(m,i_m)}\psi_{\text{nuc}}^{(m,i_m)}$ Gesamtwellenfunktionen erzeugen, die das Pauliprinzip erfüllen. Weitere Informationen zur Berechnung von g_{ns} sind im *PRB* zu finden.

10.6.4 Der Rotations-Schwingungsanteil der Linienstärke

Wir müssen jetzt das Integral

$$\int \left(\psi_{\text{elec}}^{(n,i_n)} \psi_{\text{nuc}}^{(n,i_n)} \right)^* \mu_A \psi_{\text{elec}}^{(m,i_m)} \psi_{\text{nuc}}^{(m,i_m)} d\mathbf{R}_n d\mathbf{r}_e d\Xi_e,$$

das in Gln. (10.6.9) vorkommt, näher untersuchen.

Die Funktion μ_A ist eine Komponente des molekularen Dipolmomentes entlang der raumfesten Z -Achse. Diese Funktion ist gegeben als

$$\begin{aligned} \mu_A(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}, \theta, \phi, \chi, \mathbf{r}_e) \\ = \sum_{\alpha=x,y,z} \mu_\alpha(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}, \mathbf{r}_e) (\mathbf{S}^{-1})_{A\alpha}(\theta, \phi, \chi), \end{aligned} \quad (10.6.13)$$

wobei die Matrix \mathbf{S} in den Gleichungen (6.3.3) und (6.3.4) gegeben ist. Die Größe $(\mathbf{S}^{-1})_{A\alpha}(\theta, \phi, \chi)$ ist ein Element der zur \mathbf{S} -Matrix inversen Matrix und $\mu_\alpha(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}, \mathbf{r}_e)$ ist die Komponente des molekularen Dipolmomentes entlang der molekülfesten α -Achse ($\alpha = x, y, z$). In der Gln. (10.6.13) haben wir angedeutet, daß μ_A von allen Kern- und Elektronenkoordinaten abhängt, während μ_α nur von den Schwingungskordinaten $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_{3N-6}$ und den elektronischen Raumkoordinaten \mathbf{r}_e abhängt.

Wir können jetzt die Integration über die elektronischen (Raum- und Spin-) Koordinaten ausführen. Wir definieren

$$\bar{\mu}_\alpha^{(n,m)}(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}) = \int \left(\psi_{\text{elec}}^{(n,i_n)} \right)^* \mu_\alpha \psi_{\text{elec}}^{(m,i_m)} d\mathbf{r}_e d\Xi_e. \quad (10.6.14)$$

Die Funktion $\bar{\mu}_\alpha^{(n,m)}(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6})$ hängt nur von den Schwingungskoodinaten $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_{3N-6}$ ab, weil wir die Elektronenkoordinaten alle "wegintegriert" haben. Diese Funktion kann *ab initio* ermittelt werden und wird normalerweise der Ausgangspunkt für theoretische Intensitätsberechnungen bilden.

Offensichtlich ist

$$\begin{aligned} & \int \left(\psi_{\text{elec}}^{(n,i_n)} \psi_{\text{nuc}}^{(n,i_n)} \right)^* \mu_A \psi_{\text{elec}}^{(m,i_m)} \psi_{\text{nuc}}^{(m,i_m)} d\mathbf{R}_n d\mathbf{r}_e d\Xi_e \\ &= \sum_{\alpha=x,y,z} \int \left(\psi_{\text{nuc}}^{(n,i_n)} \right)^* \bar{\mu}_\alpha^{(n,m)} (\mathbf{S}^{-1})_{A\alpha} \psi_{\text{nuc}}^{(m,i_m)} d\mathbf{Q} \sin\theta d\theta d\phi d\chi, \end{aligned} \quad (10.6.15)$$

wobei $d\mathbf{Q} = dQ_1 dQ_2 dQ_3 \dots dQ_{3N-6}$ ist. Wir haben auf der rechten Seite der Gleichung das Volumenelement für die Kernkoordinaten vollständig hingeschrieben. Wir können nun Gln. (9.1.3) für die Kernwellenfunktionen $\psi_{\text{nuc}}^{(n,i_n)}$ und $\psi_{\text{nuc}}^{(m,i_m)}$ benutzen:

$$\psi_{\text{nuc}}^{(n,i_n)} = \left| \psi_{\text{rot-vib}}^{(w_n, J_n, m_n)} \right\rangle = \sum_V \sum_L \sum_{k=-J_n}^{J_n} c_{VLJ_n k m_n}^{(w_n)} |VLJ_n k m_n\rangle. \quad (10.6.16)$$

Die Basisfunktion $|VLJ_n k m_n\rangle$ ist ein Produkt einer Schwingungs-Basisfunktion $|VL\rangle$, die nur von den Schwingungskoodinaten $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_{3N-6}$ abhängt, und einer Rotations-Basisfunktion $|J_n k m_n\rangle$, die nur von den Eulerwinkeln θ, ϕ, χ abhängt. Anhand dieser Tatsachen kann das Integral in Gln. (10.6.15) wie folgt faktorisiert werden:

$$\begin{aligned} & \int \left(\psi_{\text{elec}}^{(n,i_n)} \psi_{\text{nuc}}^{(n,i_n)} \right)^* \mu_A \psi_{\text{elec}}^{(m,i_m)} \psi_{\text{nuc}}^{(m,i_m)} d\mathbf{R}_n d\mathbf{r}_e d\Xi_e \\ &= \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{V''} \sum_{L''} \sum_{k''=-J_m}^{J_m} \sum_{V'} \sum_{L'} \sum_{k'=-J_n}^{J_n} \left(c_{V''L''J_m k'' m_m}^{(w_m)} \right)^* c_{V'L'J_n k' m_n}^{(w_n)} \langle V''L'' | \bar{\mu}_\alpha^{(n,m)} | V'L' \rangle \\ & \times \langle J_m k'' m_m | (\mathbf{S}^{-1})_{A\alpha} | J_n k' m_n \rangle, \end{aligned} \quad (10.6.17)$$

wobei die Quantenzahlen V'', L'' und k'' zum Zustand m (dem Anfangszustand) gehören, während V', L' und k' zum Zustand n (dem Endzustand) gehören. Der Faktor $\langle V''L'' | \bar{\mu}_\alpha^{(n,m)} | V'L' \rangle$ ist ein Integral über die Schwingungskoodinaten und der Faktor $\langle J_m k'' m_m | (\mathbf{S}^{-1})_{A\alpha} | J_n k' m_n \rangle$ ist ein Integral über die Eulerwinkel.

Wir können nun, mindestens im Prinzip, einen Ausdruck für die Linienstärke eines molekularen Absorptionsüberganges aufstellen. Um die Linienstärke zu erhalten müssen wir das Betragsquadrat der rechten Seite der Gln. (10.6.17) bilden und dieses Betragsquadrat über alle auftretenden Entartungen summieren. Wie bereits erwähnt sind zwei verschiedene Entartungen vorhanden: Kernspinentartung, die

durch Multiplikation mit dem kernspinstatistischen Gewichtsfaktor g_{ns} beschrieben werden kann, und die von den Quantenzahlen m_m und m_n herrührende Entartung. Demnach ist die Linienstärke gegeben als

$$\begin{aligned}
S(n \leftarrow m) &= g_{ns} \sum_{m_m=-J_m}^{J_m} \sum_{m_n=-J_n}^{J_n} \left| \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{V''} \sum_{L''} \sum_{k''=-J_m}^{J_m} \sum_{V'} \sum_{L'} \sum_{k'=-J_n}^{J_n} \left(c_{V''L''J_mk''m_m}^{(w_m)} \right)^* c_{V'L'J_nk'm_n}^{(w_n)} \right. \\
&\times \left. \left\langle V''L'' \left| \bar{\mu}_\alpha^{(n,m)} \right| V'L' \right\rangle \left\langle J_mk''m_m \left| (\mathbf{S}^{-1})_{A\alpha} \right| J_nk'm_n \right\rangle \right|^2. \quad (10.6.18)
\end{aligned}$$

Für die Faktoren $\langle J_mk''m_m | (\mathbf{S}^{-1})_{A\alpha} | J_nk'm_n \rangle$ kann man analytische Ausdrücke herleiten. Ein solcher Faktor ist nur ungleich Null, wenn die folgende Auswahlregel erfüllt ist:

$$|J_n - J_m| \equiv |\Delta J| \leq 1. \quad (10.6.19)$$

Ist die Auswahlregel nicht erfüllt, verschwindet die Linienstärke $S(n \leftarrow m)$, und der Übergang findet nicht statt. Es gibt also nur Absorptionsübergänge mit $\Delta J = -1, 0$ und $+1$. Solche Übergänge werden P- bzw. Q- und R-Übergänge genannt. Eine Folge von P-Linien, wie sie zum Beispiel in einer Rotations-Schwingungsbande eines zweiatomigen Moleküls vorkommt, nennt man einen P-Zweig. Analogerweise spricht man von Q- und R-Zweigen. In der Ramanspektroskopie kommen Übergänge mit $\Delta J = \pm 2$ vor. Sie werden O- ($\Delta J = -2$) und S-Linien ($\Delta J = +2$) genannt.

10.6.5 Die Diagonalnäherung

Die Gleichung (10.6.18) liefert einen völlig allgemeinen Ausdruck für die Linienstärke eines Rotations-Schwingungs-Übergangs. Für lineare Moleküle und symmetrische Kreiselmoleküle kann man jedoch oft Rotations-Schwingungsspektren anhand von Intensitäten erklären, die in der sogenannten *Diagonalnäherung* berechnet sind. In der Diagonalnäherung nehmen wir einfach an, daß die Rotations-Schwingungswellenfunktion des Moleküls als das Produkt $|VL\rangle |Jkm\rangle$ gegeben ist, das heißt als die Wellenfunktion, die wir erhielten, wenn wir annähmen, daß Rotation und Schwingung unabhängig von einander verliefen, daß das Molekül bei der Rotation starr sei und daß die Schwingung harmonisch sei. Mit dieser Wellenfunktion vereinfacht sich Gl. (10.6.18) erheblich:

$$\begin{aligned}
S(n \leftarrow m) &= g_{ns} \sum_{m_m=-J_m}^{J_m} \sum_{m_n=-J_n}^{J_n} \left| \sum_{\alpha=x,y,z} \left\langle V''L'' \left| \bar{\mu}_\alpha^{(n,m)} \right| V'L' \right\rangle \right|^2
\end{aligned}$$

$$\times \left\langle J_m k'' m_m \left| \left(\mathbf{S}^{-1} \right)_{A\alpha} \right| J_n k' m_n \right\rangle^2. \quad (10.6.20)$$

Für den Übergang $(V', L', J_n, k', m_n) \leftarrow (V'', L'', J_m, k'', m_m)$ eines symmetrischen Kreiselmoleküls kann dieser Ausdruck weiter vereinfacht werden. (In der Spektroskopie schreibt man traditionsgemäß einen Übergang mit dem Endzustand links und dem Anfangszustand rechts. Die Richtung des Übergangs wird dann durch einen linksgerichteten Pfeil gekennzeichnet.) Als Endergebnis erhält man

$$S(n \leftarrow m) = g_{ns} \left| \left\langle V'' L'' \left| \hat{T}_{\Delta k}^{(n,m)} \right| V' L' \right\rangle \right|^2 S(J'', k'', J', k'), \quad (10.6.21)$$

wobei

$$\Delta k = k' - k''. \quad (10.6.22)$$

Die sogenannten *irreduziblen Tensorkomponenten* $\hat{T}_{\Delta k}^{(1)}$ sind gegeben als

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\pm 1}^{(n,m)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\bar{\mu}_x^{(n,m)} \pm i \bar{\mu}_y^{(n,m)} \right] \\ \hat{T}_0^{(n,m)} &= \bar{\mu}_z^{(n,m)} \\ \hat{T}_{\Delta k}^{(n,m)} &= 0 \text{ wenn } |\Delta k| > 1, \end{aligned} \quad (10.6.23)$$

und $S(J'', k'', J', k')$ ist ein *Hönl-London-Faktor*. Die von Null verschiedenen Hönl-London-Faktoren sind in der Tabelle 10.2 gegeben. Der Faktor $S(J'', k'', J'' + \Delta J, k'' + \Delta k)$ verschwindet für $|\Delta J| > 1$ oder $|\Delta k| > 1$. Die Größe $\left\langle V'' L'' \left| \hat{T}_{\Delta k}^{(n,m)} \right| V' L' \right\rangle$ in der Gln. (10.6.21) ist das Quadrat eines *Schwingungs-Übergangsmoments*.

Die Gleichung (10.6.21) gilt auch für lineare Moleküle in der Diagonalnäherung, wenn man $k = \ell$ (Gln. (9.1.5)) setzt.

10.6.6 Parallelbanden und Senkrechtbanden

Betrachtet man bei einem symmetrischen Kreiselmolekül Übergänge $(V', L', J_n, k', m_n) \leftarrow (V'', L'', J_m, k'', m_m)$, wobei wir die Schwingungsquantenzahlen (V', L') und (V'', L'') des oberen bzw. unteren Zustandes festhalten und die Rotationsquantenzahlen über ihre Definitionsbereiche variieren lassen, bilden die dadurch entstehenden Übergänge eine *Rotations-Schwingungsbande*. Nach Gln. (9.3.1) kann man den Unterschied der Termwerte des unteren und oberen Zustandes eines solchen Übergangs wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} \Delta T(V', L', J_n, k' \leftarrow V'', L'', J_m, k'') &= (G_{V'L'} - G_{V''L''}) \\ &+ (F_{V'L'J_n k'} - F_{V''L''J_m k''}). \end{aligned} \quad (10.6.24)$$

Tabelle 10.2: Hönl-London-Faktoren $S(J, k, J + \Delta J, k + \Delta k)$

| | $\Delta k = 0$ | $ \Delta k = 1$ |
|-----------------|------------------------------|--------------------------------------|
| $\Delta J = 0$ | $\frac{(2J+1)k^2}{J(J+1)}$ | $\frac{(2J+1)(J+k+1)(J-k)}{2J(J+1)}$ |
| $\Delta J = -1$ | $\frac{(J-k)(J+k)}{J}$ | $\frac{(J-k-1)(J-k)}{2J}$ |
| $\Delta J = +1$ | $\frac{(J-k+1)(J+k+1)}{J+1}$ | $\frac{(J+k+1)(J+k+2)}{2(J+1)}$ |

Der Schwingungsbeitrag

$$\tilde{\nu}_0 = (G_{V'L'} - G_{V''L''}) \quad (10.6.25)$$

ist gemeinsam für alle Übergänge in der Bande und wird normalerweise viel größer als der Rotationsbeitrag ($F_{V'L'J_nk'} - F_{V''L''J_mk''}$) sein. Folglich setzt sich das gesamte Rotations-Schwingungsspektrum eines Moleküls aus distinkten Banden zusammen. Die Banden sind Konzentrationen von Linien bei den charakteristischen Energieunterschieden ($G_{V'L'} - G_{V''L''}$).

Betrachten wir nun einen Schwingungsübergang, bei welchen alle $\ell_j = 0$, sowohl im oberen als auch im unteren Schwingungszustand. Ein solcher Übergang kann zum Beispiel zwischen dem Schwingungs-Grundzustand und einem nicht-entarteten Fundamentalniveau (siehe Abschnitt 7.5.3) stattfinden. Für einen solchen Übergang kann man zeigen, daß die Übergangsmomente

$$\langle V''L'' | \hat{T}_{-1}^{(n,m)} | V'L' \rangle = \langle V''L'' | \hat{T}_{+1}^{(n,m)} | V'L' \rangle = 0 \quad (10.6.26)$$

sind, und nur

$$\langle V''L'' | \hat{T}_0^{(n,m)} | V'L' \rangle \neq 0 \quad (10.6.27)$$

ist. Die Intensität wird also vom Operator $\hat{T}_0^{(n,m)} = \bar{\mu}_z^{(n,m)}$ bestimmt, das heißt, von der Komponente des Dipolmomentes, die *parallel* zur Symmetrieachse des symmetrischen Kreisels orientiert ist. Folglich nennt man diese Art von Schwingungsübergang eine *Parallelbande*. Die Tatsache, daß nur $\hat{T}_0^{(n,m)}$ ein nicht-verschwindendes Schwingungs-Übergangsmoment erzeugt, erzwingt die Auswahlregel

$$\Delta k = 0 \quad (10.6.28)$$

für eine Parallelbande. Vernachlässigen wir kleine Zentrifugalverzerrungsbeiträge zur Energie, erhalten wir für eine Parallelbande den Rotations-Termwert des unteren Zustandes nach Gln. (9.3.3) als:

$$F_{V''L''J_mk''} = B_{V''} J_m(J_m + 1) + (A_{V''} - B_{V''}) (k'')^2, \quad (10.6.29)$$

und für den oberen Zustand als

$$F_{V'L'J_nk'} = B_{V'} J_n(J_n + 1) + (A_{V'} - B_{V'}) (k'')^2, \quad (10.6.30)$$

wobei wir Gln. (10.6.28) benutzt haben. Setzen wir $J_n = J_m + \Delta J$ erhalten wir für die Wellenzahl eines willkürlichen Rotations-Schwingungsübergangs:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}(J_n \leftarrow J_m) &= \tilde{\nu}_0 + F_{V'L'J_nk'} - F_{V''L''J_mk''} \\ &= \tilde{\nu}_0 + ([A_{V'} - A_{V''}] - [B_{V'} - B_{V''}]) (k'')^2 \\ &\quad + (B_{V'} - B_{V''}) J_m(J_m + 1) \\ &\quad + 2 B_{V'} \Delta J \left[J_m + \frac{\Delta J + 1}{2} \right]. \end{aligned} \quad (10.6.31)$$

Definieren wir weiter

$$\tilde{\nu}_{k''} = \tilde{\nu}_0 + ([A_{V'} - A_{V''}] - [B_{V'} - B_{V''}]) (k'')^2, \quad (10.6.32)$$

erhalten wir für P-Linien ($\Delta J = -1$)

$$\tilde{\nu}(J_m - 1 \leftarrow J_m) = \tilde{\nu}_{k''} + (B_{V'} - B_{V''}) J_m(J_m + 1) - 2 B_{V'} J_m, \quad (10.6.33)$$

für Q-Linien ($\Delta J = 0$)

$$\tilde{\nu}(J_m \leftarrow J_m) = \tilde{\nu}_{k''} + (B_{V'} - B_{V''}) J_m(J_m + 1) \quad (10.6.34)$$

und für R-Linien ($\Delta J = +1$)

$$\tilde{\nu}(J_m + 1 \leftarrow J_m) = \tilde{\nu}_{k''} + (B_{V'} - B_{V''}) J_m(J_m + 1) + 2 B_{V'} (J_m + 1). \quad (10.6.35)$$

In den Gleichungen (10.6.33)-(10.6.35) ist, für beobachtbare J_m -Werte, der Term $(B_{V'} - B_{V''}) J_m(J_m + 1)$ vernachlässigbar gegenüber dem Term linear in J_m . Folglich bilden für jeden k'' -Wert die P- und Q-Zweige eine Serie von Linien, die fast äquidistant mit Abstand $2B_{V'}$ sind. Die Wellenzahlen der Q-Linien sind nur schwach abhängig von J_m . Die Größe $\tilde{\nu}_{k''}$ hängt nur sehr schwach von k'' ab, da der Koeffizient von $(k'')^2$, $([A_{V'} - A_{V''}] - [B_{V'} - B_{V''}])$, im allgemeinen klein ist. Die Linien mit einem gemeinsamen J_m -Wert, aber mit verschiedenen k'' -Werten liegen also dicht beieinander. Im Q-Zweig liegen alle Linien dicht beieinander.

Betrachten wir nun einen Schwingungsübergang zwischen dem Schwingungsgrundzustand und einem entarteten Fundamentalniveau ν_s (siehe Abschnitt 7.5.3). Dieses Fundamentalniveau hat $\ell_s = \pm 1$ und alle anderen $\ell_j = 0$. Für einen solchen Übergang sind die Übergangsmomente

$$\left| \langle V'' L'' | \hat{T}_{-1}^{(n,m)} | V' L' \rangle \right| = \left| \langle V'' L'' | \hat{T}_{+1}^{(n,m)} | V' L' \rangle \right| \neq 0 \quad (10.6.36)$$

und

$$\langle V'' L'' | \hat{T}_0^{(n,m)} | V' L' \rangle = 0. \quad (10.6.37)$$

Man spricht jetzt von einer *Senkrechtbande* (Englisch: *perpendicular band*), da die Intensität durch die Operatoren $\bar{\mu}_x^{(n,m)}$ und $\bar{\mu}_y^{(n,m)}$ erzeugt wird, das heißt, von den Komponenten des Dipolmomentes, die *senkrecht* zur Symmetrieachse des symmetrischen Kreisels orientiert sind. Die Auswahlregel wird jetzt

$$\Delta k = \Delta \ell_s = \pm 1 \quad (10.6.38)$$

für eine Senkrechtbande. Unter Vernachlässigung der kleinen Zentrifugalverzerrungsbeiträge zur Energie erhalten wir für P-Linien ($\Delta J = -1$)

$$\tilde{\nu}(J_m - 1, \ell_s \leftarrow J_m, 0) = \tilde{\nu}_{k'', \ell_s} + (B_{V'} - B_{V''}) J_m(J_m + 1) - 2 B_{V'} J_m, \quad (10.6.39)$$

für Q-Linien ($\Delta J = 0$)

$$\tilde{\nu}(J_m, \ell_s \leftarrow J_m, 0) = \tilde{\nu}_{k'', \ell_s} + (B_{V'} - B_{V''}) J_m(J_m + 1) \quad (10.6.40)$$

und für R-Linien ($\Delta J = +1$)

$$\tilde{\nu}(J_m + 1, \ell_s \leftarrow J_m, 0) = \tilde{\nu}_{k'', \ell_s} + (B_{V'} - B_{V''}) J_m(J_m + 1) + 2 B_{V'} (J_m + 1). \quad (10.6.41)$$

wobei

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{k'', \ell_s} &= \tilde{\nu}_0 + + ([A_{V'} - A_{V''}] - [B_{V'} - B_{V''}]) (k'')^2 \\ &+ (A_{V'} - B_{V'}) [2 \ell_s k'' + \ell_s^2] - 2 \left(A \zeta_{ja, jb}^{(z)} \right)_{V'} \ell_s k''. \end{aligned} \quad (10.6.42)$$

Die J -Abhängigkeit der Linien ist genau wie bei einer Parallelbande. Allerdings hängt die Größe $\tilde{\nu}_{k'', \ell_s}$ wegen der Terme linear in k'' stark von k'' ab. Die Linien mit einem gemeinsamen J_m -Wert, aber mit verschiedenen k'' -Werten sind also in einer Senkrechtbande nicht dicht beieinander plazierte. Ferner gibt es in einer Senkrechtbande eine Serie von Q-Zweigen, jeder bestehend aus den Q-Linien mit gemeinsamen k'', ℓ_s -Werten und verschiedenen J_m -Werten. Im einem solchen Q-Zweig liegen alle Linien dicht beieinander.

Anhang A

Übungsaufgaben

Woche 1

- 1) Als Modell der Schwingung der Atome eines zweiatomigen Moleküls um ihre Gleichgewichtspositionen kann man einen eindimensionalen harmonischen Oszillator benutzen. Die erlaubten Energien des Oszillators sind

$$E_v = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(v + \frac{1}{2} \right); \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Für das Molekül HI hat der Oszillator die Masse $m \approx m_H$ (die Masse des Wasserstoffatoms; das Jod-Atom ist fast in Ruhe) und die Kraftkonstante $k = 295.2 \text{ N m}^{-1}$.

- Berechnen Sie den Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Energieniveaus.
- Berechnen Sie die Wellenzahl des Lichtes, das einen Übergang zwischen diesen beiden Energieniveaus induzieren kann.
- Die folgenden experimentellen Daten wurden für das HI-Molekül gemessen

$$\begin{aligned}(E_1 - E_0) / hc &= 2229.7 \text{ cm}^{-1} \\(E_2 - E_0) / hc &= 4380.2 \text{ cm}^{-1} \\(E_3 - E_0) / hc &= 6451.3 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Berechnen Sie für $v = 1, 2, 3$ die relative Abweichung (in %) zwischen dem experimentellen Wert für $(E_v - E_0)/hc$ und dem in der harmonischen Näherung berechneten Wert.

2) Die Eigenfunktionen des eindimensionalen harmonischen Oszillators sind

$$\psi_v(x) = N_v \mathcal{H}_v(\alpha^{-1}x) \exp\left(-\frac{x^2}{2\alpha^2}\right); \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

wobei

$$\alpha = \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{km}},$$

mit m als Masse des Oszillators und k als Kraftkonstante. Die Funktionen $\mathcal{H}_v(y)$ sind *Hermitepolynome*. Die ersten drei Polynome sind gegeben als

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0(y) &= 1, \\ \mathcal{H}_1(y) &= 2y, \\ \mathcal{H}_2(y) &= 4y^2 - 2. \end{aligned}$$

- Berechnen Sie die Normierungskonstanten N_v für die drei tiefsten Wellenfunktionen $\psi_0(x)$, $\psi_1(x)$ und $\psi_2(x)$.
- Untersuchen Sie, ob diese Wellenfunktionen orthogonal sind; berechnen Sie also die Integrale

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx.$$

Hinweis:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx &= \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} \exp(-ax^2) dx &= \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^n a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \end{aligned}$$

Woche 2

- 3) In der harmonischen Näherung sind die Schwingungsenergien eines zweiatomigen Moleküls gegeben als

$$E_v = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right); \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

wobei k die Kraftkonstante und μ die reduzierte Masse ist. Um experimentelle Schwingungsenergien besser anpassen zu können, führt man einen Korrekturterm ein:

$$E_v = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right],$$

wobei x_e eine zusätzliche Konstante ist. Für das Molekül $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ wurden die Energieunterschiede

$$\begin{aligned} (E_1 - E_0) / hc &= 1876.06 \text{ cm}^{-1} \\ (E_2 - E_0) / hc &= 3724.20 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

gemessen. Berechnen Sie $\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, x_e , die Nullpunktsenergie E_0 und die Kraftkonstante k .

- 4) Wir betrachten einen zweidimensionalen, harmonischen Oszillator (beschrieben durch zwei Koordinaten q_x und q_y) mit dem Hamiltonoperator

$$\widehat{H}_{2\text{D}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{2\text{D}}} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial q_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_y^2} \right\} + \frac{1}{2} k (q_x^2 + q_y^2).$$

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für $\widehat{H}_{2\text{D}}$ ist

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_{2\text{D}}} \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_y^2} \right\} + \frac{1}{2} k (q_x^2 + q_y^2) \psi(q_x, q_y) = E \psi(q_x, q_y).$$

Wir definieren

$$\alpha^4 = \frac{\hbar^2}{k\mu_{2\text{D}}} \quad \text{und} \quad \epsilon = \frac{2\alpha^2 \mu_{2\text{D}} E}{\hbar^2}.$$

Zeigen Sie, daß wir durch die Variablentransformation

$$t_x = \frac{q_x}{\alpha} \quad \text{und} \quad t_y = \frac{q_y}{\alpha}$$

die Schrödingergleichung als

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t_x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial t_y^2} + [\epsilon - t_x^2 - t_y^2] \psi(t_x, t_y) = 0$$

ausdrücken können. Durch eine neue Variablentransformation

$$t_x = t \cos \beta \quad \text{und} \quad t_y = t \sin \beta$$

wird die Schrödingergleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \frac{1}{t} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{1}{t^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \beta^2} + [\epsilon - t^2] \psi(t, \beta) = 0.$$

Zeigen Sie, daß die drei Funktionen

$$\begin{aligned} \psi_{0,0}(t, \beta) &= \exp(-t^2/2) \\ \psi_{1,\pm 1}(t, \beta) &= t \exp(-t^2/2) \exp(\pm i\beta) \end{aligned}$$

die Schrödingergleichung erfüllen, und bestimmen Sie die entsprechenden Eigenwerte.

- 5) Als Modell für die Knickschwingung eines linearen Moleküls kann man einen zweidimensionalen harmonischen Oszillator benutzen. Die erlaubten Zustände des Oszillators sind durch die Quantenzahlen v und ℓ gekennzeichnet, wobei

$$v = 0, 1, 2, \dots, \quad \text{und} \quad \ell = -v, -v + 2, -v + 4, \dots, v - 2, v,$$

und die erlaubten Energien sind

$$E_v = \hbar\omega(v + 1). \tag{A.0.1}$$

Für das Molekül CO_2 wurden die folgenden Knickschwingungsenergien (gegeben als $E(v, \ell)/(hc)$ in Einheiten von cm^{-1}) experimentell gemessen:

| v | $ \ell $ | $E(v, \ell)/(hc)$ |
|-----|----------|-------------------|
| 0 | 0 | 0.0 |
| 1 | 1 | 667.3 |
| 2 | 0 | 1285.5 |
| 2 | 2 | 1335.6 |
| 3 | 1 | 1932.5 |
| 4 | 0 | 2553.5 |
| 4 | 2 | 2590.6 |

Nehmen Sie an, daß der Energieunterschied $E(1, 1) - E(0, 0)$ *exakt* durch Gleichung 1 gegeben ist. Berechnen Sie ω . Berechnen Sie dann für die höheren Energien die relative Abweichung (in %) zwischen dem experimentellen Wert für $(E(v, \ell) - E(0, 0))/hc$ und dem in der harmonischen Näherung berechneten Wert. Worauf sind die Abweichungen zurückzuführen?

Woche 3

- 6) Bei der Beschreibung der Rotation des Moleküls $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$ nehmen wir hier an, daß das Molekül starr ist. Die erlaubten Energien des entsprechenden starren Rotators sind

$$E_J = h c B J(J + 1); \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

wobei die Rotationskonstante

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}$$

ist. Die Größe μ ist die reduzierte Masse des Moleküls, und r_e ist der Kernabstand.

Durch Bestrahlung mit Licht im Mikrowellenbereich werden Absorptionsübergänge induziert. Ein erlaubter Übergang vom Zustand mit der Energie E_J endet im

Zustand mit der Energie E_{J+1} . Es wird eine Serie von Linien gemessen. Das Wellenzahl-Intervall zwischen zwei benachbarten Linien ist unabhängig von J . Für dieses Intervall wird der Wert 0.71433 cm^{-1} gemessen. Berechnen Sie B , das Trägheitsmoment

$$I = \mu r_e^2$$

und r_e . Berechnen Sie die Wellenzahl des Überganges $J = 9 \rightarrow J = 10$.

- 7) Benutzen Sie die Ergebnisse der Aufgabe 6, um zu berechnen, wieviele Umdrehungen pro Sekunde vom Molekül $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$ ausgeführt werden für (a) $J = 0$, (b) $J = 1$, (c) $J = 10$. *Hinweis: Benutzen Sie die klassische Beziehung $E = \frac{1}{2}I\omega^2$, wobei ω die Winkelgeschwindigkeit in Radian pro Sekunde ist.*
- 8) Für H^{35}Cl wurde die Rotationskonstante B als $B = 10.5909 \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Berechnen Sie B für H^{37}Cl und $^2\text{D}^{35}\text{Cl}$.
- 9) Für ein planares Molekül können die Gleichgewichtspositionen der Kerne im molekülfesten Koordinatensystem durch die folgenden Vektoren beschrieben werden:

$$\mathbf{r}_i^{(0)} = (x_i^{(0)}, y_i^{(0)}, 0) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N,$$

wobei N die Anzahl der Kerne ist. Zeigen Sie, daß die Trägheitsmomente des Moleküls die Beziehung

$$I_{zz} = I_{xx} + I_{yy}$$

erfüllen.

- 10) Im molekülfesten Koordinatensystem des Moleküls H_2O sind die Gleichgewichtspositionen der Kerne durch die folgenden Vektoren gegeben (Einheit $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)

$$\text{H} : \mathbf{r}_1^{(0)} = (0, -0.7592, -0.5178)$$

$$\mathbf{r}_2^{(0)} = (0, 0.7592, -0.5178)$$

$$\text{O} : \mathbf{r}_3^{(0)} = (0, 0, 0.06525)$$

- Zeigen Sie, daß der Massenschwerpunkt des Moleküls im Punkt $(0, 0, 0)$ liegt.
- Berechnen Sie die Trägheitsmomente und Trägheitsprodukte. Ist das molekülfeste Koordinatensystem ein Hauptachsensystem?

Woche 4

- 11) Das Rotationsspektrum (bestehend aus Übergängen zwischen Rotationszuständen im Schwingungsgrundzustand) des Moleküls H^{79}Br wird mittels Mikrowellenspektroskopie gemessen. Ein erlaubter Übergang vom Zustand mit der Drehimpulsquantenzahl J endet im Zustand mit der Drehimpulsquantenzahl $J + 1$. Nehmen wir an, daß das Molekül ein starrer Rotator ist, dann sind die erlaubten Rotationsenergien gegeben als

$$E_J = h c B J(J + 1); \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Um experimentelle Rotationsenergien besser anpassen zu können, führt man einen Korrekturterm ein:

$$E_J = h c B J(J + 1) - h c D J^2(J + 1)^2; \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

wobei D die *Zentrifugalverzerrungskonstante* ist.

Für H^{79}Br werden drei benachbarte Linien im Rotationspektrum mit Wellenzahlen 84.544 cm^{-1} , 101.355 cm^{-1} und 118.112 cm^{-1} gemessen. Ermitteln Sie die J -Werte für die oberen und unteren Zustände dieser Übergänge. Benutzen Sie die beiden niedrigsten Wellenzahlen, um B und D zu berechnen. Rechnen Sie die Wellenzahl des dritten Überganges nach und vergleichen Sie mit dem experimentellen Wert.

- 12) Wir betrachten das Molekül CH_3F als einen starren, symmetrischen Kreisel. In dieser Näherung sind die erlaubten Rotationsenergien gegeben als

$$E_{JK} = h c B J(J+1) + h c (A - B) K^2; \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots; \quad K = -J, -J+1, \dots, J.$$

Um experimentelle Rotationsenergien besser anpassen zu können, führt man Zentrifugalverzerrungsterme ein:

$$\begin{aligned} E_{JK} &= h c B J(J + 1) + h c (A - B) K^2 \\ &\quad - h c D_J J^2(J + 1)^2 - h c D_{JK} J(J + 1)K^2 - h c D_K K^4. \end{aligned}$$

Die erlaubten Übergänge gehorchen der Auswahlregel $(J, K) \rightarrow (J + 1, K)$. Die folgenden Übergänge werden gemessen ((J'', K'') sind die Quantenzahlen im unteren Zustand, (J', K') sind die Quantenzahlen im oberen Zustand, und $\tilde{\nu}$ ist die Wellenzahl des Überganges):

| J' | K' | \leftarrow | J'' | K'' | $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ |
|------|------|--------------|-------|-------|------------------------------|
| 2 | 0 | \leftarrow | 1 | 0 | 3.40475 |
| 2 | 1 | \leftarrow | 1 | 1 | 3.40470 |
| 3 | 0 | \leftarrow | 2 | 0 | 5.10701 |
| 3 | 1 | \leftarrow | 2 | 1 | 5.10692 |
| 3 | 2 | \leftarrow | 2 | 2 | 5.10665 |
| 4 | 0 | \leftarrow | 3 | 0 | 6.80912 |
| 4 | 1 | \leftarrow | 3 | 1 | 6.80900 |
| 4 | 2 | \leftarrow | 3 | 2 | 6.80865 |
| 4 | 3 | \leftarrow | 3 | 3 | 6.80806 |

- Benutzen Sie die Wellenzahlen der beiden Übergänge $(J, K) = (1, 0) \rightarrow (2, 0)$ und $(J, K) = (2, 0) \rightarrow (3, 0)$, um B und D_J zu berechnen.
- Berechnen Sie die Wellenzahl des Überganges $(J, K) = (3, 0) \rightarrow (4, 0)$, und vergleichen Sie das Ergebnis mit dem gemessenen Wert.
- Benutzen Sie die Aufspaltung zwischen den beiden Übergängen $(J, K) = (3, 2) \rightarrow (4, 2)$ und $(J, K) = (3, 3) \rightarrow (4, 3)$, um D_{JK} zu berechnen.
- Berechnen Sie die Wellenzahlen der gemessenen Übergänge mit $K' = K'' > 0$, und vergleichen Sie die Ergebnisse mit den gemessenen Werten.

Woche 5

- 13) Zu welchem Kreiseltyp gehören die folgenden Moleküle:
 CH_4 , CH_3F , CH_2CH_2 , CH_3D , SF_6 , HCN , H_2O , HCCH , HCCCH_3 , BF_3 , C_6H_6
 ?
- 14) Geben Sie die Rotationsenergie für einen starren, planaren, oblaten symmetrischen Kreisel an. Zeigen Sie, daß diese Energie nur von der Rotationskonstan-

ten B abhängt. Zeichnen Sie ein Energieniveaudiagramm für $J \leq 5$ und $K \leq 3$, und geben Sie den Entartungsgrad für jedes Energieniveau an.

- 15) Wir betrachten zwei Wellenfunktionen, $\psi_1(x)$ und $\psi_2(x)$, eines physikalischen Systems, das durch die Koordinate x (mit Volumenelement dx) beschrieben ist. Die beiden Funktionen sind gegeben als Linearkombinationen von M bekannten Basisfunktionen ϕ_k :

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \sum_{k=1}^M c_{k1} \phi_k \\ \psi_2 &= \sum_{k=1}^M c_{k2} \phi_k.\end{aligned}$$

Die Basisfunktionen sind *orthonormal*, das heißt

$$\langle \phi_k | \phi_\ell \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_k^* \phi_\ell dx = \delta_{k\ell} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } k = \ell \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

- Berechnen Sie das Normierungsintegral

$$\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_1 dx$$

in Abhängigkeit der Entwicklungskoeffizienten c_{k1} .

- Berechnen Sie das Überlappungsintegral

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_2 dx$$

in Abhängigkeit der Entwicklungskoeffizienten c_{k1} und c_{k2} .

- Für einen Operator \hat{O} sind die Matrixelemente

$$O_{k\ell} = \langle \phi_k | \hat{O} | \phi_\ell \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_k^* \hat{O} \phi_\ell dx$$

bekannt. Berechnen Sie

$$\langle \psi_1 | \hat{O} | \psi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \hat{O} \psi_2 dx$$

in Abhängigkeit der Entwicklungskoeffizienten c_{k1} und c_{k2} und der Matrixelemente $O_{k\ell}$.

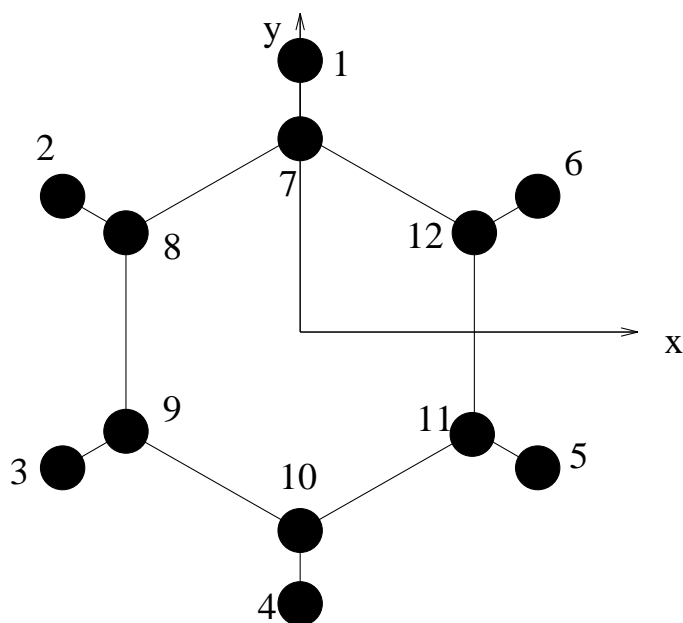


Abbildung A.1: Ein Benzolmolekül mit seinem molekülfesten Koordinatensystem. Die z -Achse ist senkrecht zur Molekülebene.

Woche 6

- 16) Tabelle A.1 gibt eine Zusammenfassung einiger *atomaren Einheiten*, wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ist.

Der Gesamthamiltonoperators eines Moleküls ist

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + V(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e),$$

mit

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{m_\alpha} \left[\frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_\alpha^2} \right],$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right]$$

und

$$V(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha < \alpha'} \frac{C_\alpha C_{\alpha'} e^2}{\sqrt{(X_\alpha - X_{\alpha'})^2 + (Y_\alpha - Y_{\alpha'})^2 + (Z_\alpha - Z_{\alpha'})^2}}$$

Tabelle A.1: Atomare Einheiten

| Größe | Name | SI-Einheiten |
|------------|----------------------------|---|
| Masse | Elektronenmasse | m_e |
| Drehimpuls | Planck's Konstante/ 2π | \hbar |
| Ladung | Elementarladung | e |
| Länge | Bohr, a_0 | $\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ |
| Energie | hartree, E_h | $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$ |

$$\begin{aligned}
 &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < i'} \frac{e^2}{\sqrt{(x_i - x_{i'})^2 + (y_i - y_{i'})^2 + (z_i - z_{i'})^2}} \\
 &- \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{C_\alpha e^2}{\sqrt{(X_\alpha - x_i)^2 + (Y_\alpha - y_i)^2 + (Z_\alpha - z_i)^2}}.
 \end{aligned}$$

In *ab initio*-Berechnungen löst man das Eigenwertproblem des Operators

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + V(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e).$$

- Drücken Sie den Hamiltonoperator \widehat{H}_e in atomaren Einheiten aus, d.h., bestimmen Sie \widehat{H}_e/E_h .
- Warum ist es zweckmässig, *ab initio*-Berechnungen in atomaren Einheiten durchzuführen?
- Konstruieren Sie atomare Einheiten für Zeit, Frequenz, Impuls, Kraft und elektrischen Strom.

17) Wir betrachten das Benzolmolekül in der Abbildung A.1 mit dem eingezeichneten molekülfesten Koordinatensystem.

- Zeigen Sie, daß die Positionsvektoren der Teilchen 1, 2, 3, 7, 8 und 9 wie folgt gegeben sind (r_H und r_C sind Konstanten, und wir geben einen Vektor als (x_a, x_b, x_c) an):

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= (0, r_H, 0); & \mathbf{r}_2 &= (-r_H \cos \frac{\pi}{6}, r_H \cos \frac{\pi}{3}, 0); & \mathbf{r}_3 &= (-r_H \cos \frac{\pi}{6}, -r_H \cos \frac{\pi}{3}, 0) \\ \mathbf{r}_7 &= (0, r_C, 0); & \mathbf{r}_8 &= (-r_C \cos \frac{\pi}{6}, r_C \cos \frac{\pi}{3}, 0); & \mathbf{r}_9 &= (-r_C \cos \frac{\pi}{6}, -r_C \cos \frac{\pi}{3}, 0) \end{aligned}$$

- Berechnen Sie die Koordinaten der Positionsvektoren der restlichen Teilchen.
- Zeigen Sie, daß das molekülfeste Koordinatensystem ein Hauptachsensystem ist.
- Berechnen Sie die Trägheitsmomente. Zu welchem Rotortyp gehört C_6H_6 ?

Woche 7

- 18) Wir betrachten ein willkürliches Molekül. Die Rotation dieses Moleküls wird durch ein raumfestes Koordinatensystem XYZ und ein molekülfestes Koordinatensystem xyz beschrieben. Die klassische Winkelgeschwindigkeit des molekülfesten Koordinatensystems ist $\boldsymbol{\omega}$. Die Geschwindigkeit eines Kerns s relativ zum raumfesten Koordinatensystem ist gegeben durch

$$\mathbf{V}_s = \dot{\mathbf{R}}_0 + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_s + \mathbf{v}_s.$$

Der Vektor \mathbf{r}_s ist der Positionsvektor des Kerns s im molekülfesten Koordinatensystem,

$$\mathbf{v}_s = \frac{d\mathbf{r}_s}{dt},$$

\mathbf{R}_0 ist der Positionsvektor des Massenschwerpunktes des Moleküls im raumfesten Koordinatensystem und

$$\dot{\mathbf{R}}_0 = \frac{d\mathbf{R}_0}{dt}.$$

Bestimmen Sie einen Ausdruck für die klassische kinetische Energie des Moleküls

$$T = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^N m_s \mathbf{V}_s^2.$$

- 19) Zeigen Sie, daß die kinetische Energie der Rotation,

$$T_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^N m_s (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_s)^2 = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^N m_s (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_s) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_s),$$

als

$$T_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega}$$

geschrieben werden kann, wobei

$$\boldsymbol{\omega} = \begin{Bmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{Bmatrix}; \boldsymbol{\omega}^T = \{\omega_x \ \omega_y \ \omega_z\}$$

und \mathbf{I} der Inertietensor ist. *Hinweis: Benutzen Sie*

$$(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{d})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}).$$

- 20) Formulieren Sie die Eckartbedingungen für das Wassermolekül mittels der in Aufgabe 10 gegebenen Gleichgewichtsstruktur.

Woche 8

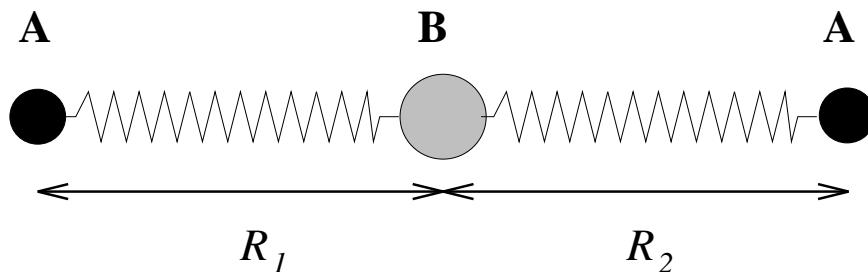


Abbildung A.2: Das System A-B-A.

- 21) In der harmonischen Näherung ist der Schwingungs-Hamiltonoperator eines nicht-linearen Moleküls als

$$\widehat{H}_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} (\widehat{P}_r^2 + \lambda_r Q_r^2)$$

gegeben.

- a) Geben Sie die SI-Einheiten für eine Normalkoordinate Q_r und für die Größe λ_r an.
- b) Oft benutzt man sogenannte dimensionslose Normalkoordinaten

$$q_r = \sqrt{\frac{\lambda_r^{1/2}}{\hbar}} Q_r; \quad \hat{p}_r = -i \frac{\partial}{\partial q_r}.$$

Drücken Sie \widehat{H}_{vib} durch q_r und \hat{p}_r aus.

- 22) Betrachtet wird das lineare, in der Ruhelage symmetrische System der drei Teilchen A–B–A (Abb. A.2) mit den Massen m_A und m_B . Im Gleichgewicht ist $R_1 = R_2 = R_e$, und wir definieren $\Delta R_i = R_i - R_e$, $i = 1$ oder 2 . Dieses System soll nur Bewegungen längs der eigenen Achse durchführen können. B sei mit jedem A über eine Feder verbunden; jede dieser Federn habe die Kraftkonstante k . Die klassische kinetische Energie der relativen Bewegung der drei Teilchen ist gegeben als

$$T = \frac{1}{2} (\mathbf{G}^{-1})_{11} \Delta \dot{R}_1^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{G}^{-1})_{22} \Delta \dot{R}_2^2 + (\mathbf{G}^{-1})_{12} \Delta \dot{R}_1 \Delta \dot{R}_2,$$

wobei $\Delta \dot{R}_i = d\Delta R_i/dt$. Die Koeffizienten $(\mathbf{G}^{-1})_{ij}$ sind Elemente der inversen (symmetrischen) Matrix \mathbf{G}^{-1} .

Wir führen drei Verschiebungskoordinaten (d_{A1}, d_{A2}, d_B) ein, die die Auslenkungen der drei Teilchen aus ihren Gleichgewichtspositionen im molekülfesten Koordinatensystem angeben.

- a) Bestimmen Sie die Matrix \mathbf{B} (mit zwei Zeilen und drei Spalten), die durch die Gleichung

$$\begin{Bmatrix} \Delta R_1 \\ \Delta R_2 \end{Bmatrix} = \mathbf{B} \begin{Bmatrix} d_{A1} \\ d_{A2} \\ d_B \end{Bmatrix}$$

definiert ist.

- b) Zeigen Sie, daß die Matrix

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \begin{Bmatrix} \frac{1}{m_A} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_A} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_B} \end{Bmatrix} \mathbf{B}^T$$

als

$$\mathbf{G} = \begin{Bmatrix} \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} & -\frac{1}{m_B} \\ -\frac{1}{m_B} & \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \end{Bmatrix}$$

gegeben ist. Für das Potential V wählen wir die Form

$$V(R_1, R_2) = \frac{k}{2} [(R_1 - R_e)^2 + (R_2 - R_e)^2].$$

- c) Bestimmen Sie die Eigenfrequenzen und die Normalkoordinaten des Systems.
- d) Mit Hilfe der Ergebnisse unter c) sage man das Frequenzverhältnis der beiden Streckschwingungen für CO_2 voraus. Experimentell liegen diese beiden Schwingungen bei $\tilde{\nu}_{\text{sym}} = 1354.0 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{asym}} = 2396.3 \text{ cm}^{-1}$. Vergleichen Sie!
- e) Schätzen Sie die Kraftkonstante k für die Streckschwingungen in CO_2 ab.

Woche 9

- 23) In der Vorlesung wird die Energie $E_{vJm}^{(0)}$ eines zweiatomigen Moleküls (Modell des starren Rotators und des harmonischen Oszillators) störungstheoretisch bis zur zweiten Ordnung korrigiert. Welche Korrektur erhält man, wenn man nur bis zur ersten Ordnung geht?

Der Störoperator \widehat{H}' sei wie in der Vorlesung:

$$\widehat{H}' = \widehat{H}_{\text{vib}}^{\text{anh}} + \widehat{H}_{\text{vib-rot}}$$

mit

$$\widehat{H}_{\text{vib}}^{\text{anh}} = \frac{1}{6} \frac{k_3}{\mu^{3/2}} Q^3 + \frac{1}{24} \frac{k_4}{\mu^2} Q^4$$

und

$$\widehat{H}_{\text{vib-rot}} = \left[-\frac{1}{\mu^{3/2} r_e^3} Q + \frac{3}{2\mu^2 r_e^4} Q^2 \right] \widehat{\mathbf{J}}^2.$$

Hinweis: Im Verlauf der Rechnung werden die beiden folgenden Integrale benötigt:

$$\langle v | Q^2 | v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v(Q)^* Q^2 \psi_v(Q) dQ = \frac{v+1/2}{\alpha}$$

und

$$\langle v|Q^4|v\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v(Q)^* Q^4 \psi_v(Q) dQ = \frac{3(2v^2 + 2v + 1)}{4\alpha^2},$$

wobei

$$\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar k}{\mu}}.$$

- 24) Im Mikrowellenspektrum von $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ und $\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ liegt die niedrigste Übergangsfrequenz bei 88631 bzw. 72415 MHz (Schwingungsgrundzustand). Wie groß sind die Bindungsabstände in HCN (unter der Annahme, daß das Molekül starr ist)?

Hinweis: Für ein lineares dreiatomiges Molekül berechnet sich das Trägheitsmoment I_{bb} zu

$$I_{bb} = \left(m_1 m_2 R_{12}^2 + m_1 m_3 R_{13}^2 + m_2 m_3 R_{23}^2 \right) / M,$$

mit $M = m_1 + m_2 + m_3$ und m_i Masse des i -ten Atoms. R_{ij} ist der Abstand zwischen den Atomen i und j .

Woche 10

- 25) Wir betrachten, wie in der Aufgabe 6, das Mikrowellenspektrum des Moleküls $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$. Für einen erlaubten Übergang ($J \rightarrow J + 1$) ist der integrale Absorptionskoeffizient (das Integral des Absorptionskoeffizienten über eine Linie mit Wellenzahl als Integrationsvariable) gegeben als

$$\int_{\text{Linie}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \left[\frac{8\pi^3 N_A \mu^2}{3hcQ(4\pi\epsilon_0)} \right] \tilde{\nu}_0(J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_0}{kT}\right)\right).$$

Hier ist N_A Avogadro's Zahl, ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, μ ist das permanente Dipolmoment des Moleküls, Q ist die Zustandssumme, $\tilde{\nu}_0$ ist die Wellenzahl bei maximaler (Peak-) Absorption, E_J ist die Energie des unteren Zustandes, k ist die Boltzmann-Konstante und T ist die absolute Temperatur.

Für einen Mikrowellenübergang bei Raumtemperatur ist $hc\tilde{\nu}_0 \ll kT$, und es gilt

$$\exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_0}{kT}\right) \approx 1 - \frac{hc\tilde{\nu}_0}{kT}.$$

Bei der Berechnung von E_J und $\tilde{\nu}_0$ nehmen wir an, daß das Molekül starr ist (Aufgabe 6).

- Ermitteln Sie, unter den oben geschilderten Annahmen, einen Ausdruck für $\int_{\text{Linie}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$.
- Skizzieren Sie den Verlauf von $\int_{\text{Linie}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ als Funktion von J .
- Bei welchem J -Wert ist $\int_{\text{Linie}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ maximal für $T = 300$ K (für das Molekül $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$ mit $B = 0.3572 \text{ cm}^{-1}$)?

Die gemessenen Linien sind durch den Dopplereffekt verbreitert, so daß der wellenzahlabhängige Absorptionskoeffizient als

$$\epsilon(\tilde{\nu}) = \left[\int_{\text{Linie}} \epsilon(\tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' \right] \mathcal{F}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$$

gegeben ist. Hier ist $\mathcal{F}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$ die Linienformfunktion. Für Dopplerverbreiterung ist sie

$$\mathcal{F}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) = A \exp \left\{ -(4 \ln 2) \left[\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\Delta\nu} \right]^2 \right\},$$

wobei die Linienbreite (Breite der Linie beim halben Maximalwert)

$$\Delta\nu = 2 \frac{\tilde{\nu}_0}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}}$$

ist. Die Gesamtmasse des Moleküls ist m .

- Wie hängt A von $\tilde{\nu}_0$ ab?
- Betrachten Sie eine einzelne Linie mit gegebenem J -Wert. Ermitteln Sie für diese Linie einen Ausdruck für den Maximalwert ϵ_{Peak} von $\epsilon(\tilde{\nu})$. Faktoren, die bei konstanter Temperatur konstant sind, können vernachlässigt werden.
- Bei welchem J -Wert ist ϵ_{Peak} maximal für $T = 300$ K (für das Molekül $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$ mit $B = 0.3572 \text{ cm}^{-1}$)?

Hinweis:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \{ -ax^2 \} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Danksagung

Der Verfasser bedankt sich bei Herrn Dipl.-Chem. Gerald Osmann für Grammatik-Korrekturen, Erstellung einiger Abbildungen und konstruktive Kritik des Inhaltes.

Index

A

abgeplatteter symmetrischer Kreisel 72
Absorbanz, dekadisch 161
Absorbanz, Napierisch 161
Absorption 155
Absorption 6
Absorptionsgrad 161
Absorptionskoeffizient, dekadisch 161
Absorptionskoeffizient 159
antisymmetrischer Einheitstensor 129
assoziiertes Legendre-Polynom 60
Asymmetrieparameter κ 85
asymmetrischer Kreisel 74
Auswahlregel 168

B

Basisfunktion 27
Besetzungszahl 156
Born-Oppenheimer Kern-Potentialfunktion 89
Born-Oppenheimer Näherung 45
Born-Oppenheimer Näherung 89
Bose-Einstein Statistik 178
Boson 177
Bunker, P. R. 169

C

Charakter 172
Charaktertafel 170
Charaktertafel 172
CNPI-Gruppe 170
Coriolis-Kopplungskonstante 126
Coriolis-Wechselwirkungsterm 100

Cotton, F.C. 169

D

Darstellung, totalsymmetrisch 173
dekadische Absorbanz 161
dekadischer Absorptionskoeffizient 161
Diagonalisierung 28
Diagonálnäherung 182
Differentialoperator 11
Dimension einer Matrix 28
diskretes Spektrum 12
Dissoziationsenergie 48
Doppler-Effekt 164
Dopplerverbreiterung 164
Dopplerverbreiterung 46
Drehachse C_n 75
Drehimpuls 47
Drehspiegelachse S_n 75
Druckverbreiterung 165
Dunham-Entwicklung 63
Dunham-Koeffizienten 63

E

Eckart-Bedingungen 100
Eckartbedingungen 98
Eigenfunktion 12
Eigenwert 12
Eigenwertgleichung 12
Einheitsmatrix 71
Einheitstensor, antisymmetrisch 129
Einstein-Koeffizient der Absorption 156
Einstein-Koeffizient der spontanen Emission 156

- Einstein-Koeffizient der stimulierten Emission 156
- Elektronenkoordinaten \mathbf{r}_e 88
- elektronische Schrödingergleichung 89
- Energiedichte 156
- entarteter Zustand 40
- Entartung 55
- Entartungsgrad 55
- Erwartungswert 13
- Eulerwinkel 65
- F**
- Faltung 166
- Fermi-Dirac Statistik 177
- Fermion 177
- Fermi-Resonanz 152
- Fundamentalniveau 117
- Funktion 11
- FWHH 165
- FWHM 165
- G**
- geometrisch definierte Koordinate 105
- Gewichtsfaktor, kernspinstatistisch 177
- GF**-Berechnung 112
- Größenordnung eines Operators 133
- Gruppe $C_{2v}(M)$ 172
- Gruppenaxiomen 170
- Gruppentheorie 169
- gute Quantenzahl 85
- H**
- Halbwertbreite 165
- Hamiltonfunktion 19
- Hamiltonoperator, Watson, A-reduziert 150
- Hamiltonoperator 15
- harmonische Näherung 107
- harmonische Potentialfunktion 106
- harmonische Schwingungswellenzahl 62,117
- harmonischer Oszillator, zweidimensional 54
- harmonischer Oszillator 20
- harmonisches Potential 48
- Hauptachsensystem 72
- Hauptträgheitsachsen 72
- Hermitepolynom 52
- hermitischer Operator 13
- Hönl-London-Faktor 182
- Hyperfeinstruktur 175
- I**
- III^F-Zuordnung 81
- Ikosaedergruppe I_h 76
- Imaginärteil 9
- Impuls, klassisch 16
- Impulsoperator 11
- Intensität 5
- interne Koordinate 105
- Inversion E^* 169
- F-Zuordnung 80
- irreduzible Darstellung 119,170
- irreduzible Tensorkomponente 182
- isotopenunabhängige Potentialfunktion 104
- Isotropie 47
- K**
- kartesische Koordinaten 8
- Kernkoordinaten \mathbf{R}_n 88
- kernspinstatistischer Gewichtungsfaktor 177
- Kettenregel 57
- klassischer Impuls 16
- Knickschwingungen 121
- Knotenlinie 65
- Kombinationsniveau 117
- Kommutator 15
- kommutierende Operatoren 28
- komplexe Funktion 9
- komplexe Zahlen 9
- Konfigurationsraum 8

- konjugiert komplexe Zahl 9
 - kontinuierliches Spektrum 12
 - Koordinate, geometrisch definiert 105
 - Koordinate, intern 105
 - Koordinate, linearisiert, intern 107
 - Koordinaten 8
 - Koordinatensystem, molekülfest 65
 - Korrelationsdiagramm 85
 - Kraftkonstante 48
 - Kronecker-Symbol 24,35
 - kubisch anharmonische Potentialkonstante 132
 - Kugelfunktionen $Y_{Jm}(\theta, \phi)$ 60
 - Kugelkreisel 73
- L**
- Laguerre-Polynom 58
 - Lambert-Beer'sche Gesetz 159
 - LASER 155
 - Legendre-Polynom, assoziiert 60
 - linearer Operator 13
 - linearer Rotator 72
 - linearisierte interne Koordinate 107
 - Linienbreite, natürlich 164
 - Linienformfunktion 162
 - Linienstärke 158
 - Linienverbreiterung 162
 - ℓ -Type Doubling 152
 - ℓ -Type Resonanz 152
- M**
- Massenschwerpunktskoordinaten 42
 - Matrixelement 12
 - mehratomiges Molekül 42
 - Mikrowellenspektroskopie 63
 - Molekül, mehratomig 42
 - molekulare Punktgruppe 119
 - molekulare Symmetriegruppe 170
 - molekülfestes Koordinatensystem 65
 - Molekülschwingung 47
 - Molekülspektroskopie 4
- Morse-Potential 48
 - MS-Gruppe 170
 - Multiplikationsoperator 11
 - MW-Spektroskopie 63
- N**
- Näherung, harmonisch 107
 - Napierische Absorbanz 161
 - natürliche Linienbreite 164
 - neutrales Element E 171
 - nicht-entarteter Zustand 40
 - Normalfrequenz 117
 - Normalkoordinaten 112
 - Normalschwingung 114
 - Normalschwingung, entartet 122
 - Normalschwingung, nicht-entartet 122
 - normierte Wellenfunktion 10
 - notwendige Quasi-Entartung 152
 - notwendige Resonanz 152
- O**
- Obertonniveau 117
 - oblat 74
 - oblater symmetrischer Kreisel 74
 - Oktaedergruppe O_h 76
 - Operator 11
 - orthogonale Wellenfunktionen 10
- P**
- Parallelbande 184
 - Pauliprinzip 177
 - Permutation identischer Kerne 169
 - Permutations-Inversionssymmetrie 169
 - Planck'sche Wirkungsquantum 6
 - Podolsky-Trick 18
 - Positionsoperator 11
 - Potentialfunktion, harmonisch 106
 - Potentialfunktion, isotopenunabhängig 104
 - Potentialkonstante, kubisch anharmonisch 132

Potentialkonstante, quartisch anharmonisch 132
prolat 72
prolater symmetrischer Kreisel 72
Punktgruppe, molekular 119
Punktgruppensymmetrie 174
Punktgruppentheorie 119

Q

quartisch anharmonische Potentialkonstante 132
quasi-entartete Zustände 41
Quasi-Entartung, notwendig 152
Quasi-Entartung, zufällig 152
quasi-stationärer Elektronenzustand 90

R

raumfestes Koordinatensystem 42
raumfestes Koordinatensystem 87
Rayleigh-Schrödinger'sche Störungsrechnung 34
Realteil 9
reduzierte Masse 44
Referenzspektrum 5
relative Bewegung 44
relative Koordinaten 43
Resonanz, notwendig 152
Resonanz, zufällig 152
Resonanz 152
Rotation 47
Rotationskonstante 62
Rotationskoordinaten 47
Rotations-Schwingungsbande 183
Rotations-Schwingungswechselwirkung 99
Rotator, linear 72

S

Sättigungs-Verbreiterung 166
Schwingung 47
Schwingungsauslenkung 97

Schwingungsbeitrag 98
Schwingungs-Drehimpuls 127
Schwingungs-Grundzustand 117
Schwingungskordinate 47
Schwingungs-Termwert 117
Schwingungs-Übergangsmoment 182
Schwingungswellenzahl, harmonisch 62,117
Senkrechtbande 185
Separation der Bewegungsformen 91
Simons-Parr-Finlan Funktion 48
Skalarprodukt 10
Spektrum 5
Spektrum der Eigenwerte 12
sphärischer Kreisel 73
Spinfunktionen 175
Spinquantenzahl 175
Spontane emission 154
stationärer Zustand 23
Stimulierte emission 154
Störung 32
Störungsparameter 33
Störungsrechnung, zeitabhängig 158
Störungstheorie 33
Streckschwingungen 121
Symmetriebetrachtungen 169
Symmetriegruppe 170
symmetrische Wellenfunktion 178
symmetrischer Kreisel, abgeplattet 74
symmetrischer Kreisel, oblat 74
symmetrischer Kreisel, prolat 72
symmetrischer Kreisel, verlängert 72
symmetrischer Kreisel 72

T

Taylorische Reihe 33
Tensorkomponente, irreduzibel 182
Termwert, Schwingung 117
Termwert 62
Tetraedergruppe T_d 76
totalsymmetrische Darstellung 173

Trägheitsmomente 69
 Trägheitsprodukte 70
 Trägheitstensor 69
 Translation 45
 Translationsbewegung 44
 Transmissionsgrad 159
 Transmissionsspektrum 159

U
 Übergangswahrscheinlichkeit 157
 Überlappungsintegral 10
 U -Term, Watson 129

V
 Variationsprinzip 26
 Variationsrechnung 144
 verlängerter symmetrischer Kreisel 74
 Vibrationskoordinate 47
 Voigt-Funktion 166
 Voigt-Profil 166
 vollständiges Funktionensystem 21
 Volumenelement 8

W
 Wandstoß-Verbreiterung 166
 Watson U -Term 129
 Watsonian 151
 Watson'sche A -reduzierte Hamiltono-
 perator 150
 Wellenfunktion 9
 Wellengleichung 21
 Wellenlänge 6
 Wellenzahl 6
 Winkelfrequenz 50
 Winkelgeschwindigkeit 68
 Wirkungsquantum, Planck 6

Z
 zeitabhängige Störungsrechnung 158
 Zentrifugalverzerrungskonstanten 63
 Zentrifugalverzerrungsterm 146
 zufällige Quasi-Entartung 152
 zufällige Resonanz 152
 Zustandssumme 168
 zweidimensionaler harmonischer Oszil-
 lator 54