

# Theorie der Molekülschwingungen und der vibronischen Wechselwirkung

Prof. W. Domcke

HHU

SS 1999

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Kleine Schwingungen in der klassischen Mechanik</b>	<b>7</b>
<b>II</b>	<b>Die Born-Oppenheimer-Näherung (Separation von Elektronen- und Kernbewegung)</b>	<b>16</b>
<b>III</b>	<b>Normalkoordinaten-Analyse von Molekülen</b>	<b>22</b>
<b>1</b>	<b>Die FG-Matrix-Methode</b>	<b>23</b>
1.1	Interne Koordinaten . . . . .	23
1.2	Kinetische Energie in internen Koordinaten . . . . .	26
1.3	Harmonische Näherung und Diagonalisierung von <b>F</b> und <b>G</b> . . . . .	29
1.4	Aufstellung der G-Matrix . . . . .	32
1.5	Anwendung der Gruppentheorie auf das Normalkoordinatenproblem . . . . .	37
<b>2</b>	<b>Numerische (quantenchemische) Normalkoordinaten-Analyse</b>	<b>49</b>
<b>IV</b>	<b>Symmetrie von Schwingungszuständen</b>	<b>54</b>
<b>1</b>	<b>Quantenmechanische Beschreibung der Normal schwingungen</b>	<b>55</b>
<b>2</b>	<b>Schwingungszustände und ihre Symmetrie-Eigenschaften</b>	<b>56</b>
<b>3</b>	<b>Auswahlregeln in IR- und Raman-Spektroskopie</b>	<b>71</b>
<b>V</b>	<b>Der Fermi-Resonanz-Effekt</b>	<b>82</b>

<b>VI</b>	<b>Schwingungsstruktur in elektronischen Übergängen: Franck-Condon-Prinzip</b>	<b>91</b>
1	Allgemeines	92
2	Berechnung des FC-Integrals	95
3	Symmetrie-Auswahlregeln für FC-Faktoren	108
4	Vibronisch induzierte elektronische Übergänge (Nicht-Condon-Effekte)	109
<b>VII</b>	<b>Vibronische Kopplung</b>	<b>112</b>
1	Adiabatische und diabatische Darstellung	113
2	Ein einfaches Modell vibronischer Kopplung	120
2.1	Spezialfall $E_g = E_u$ . . . . .	125
2.2	Grenzfall $ E_g - E_u  \gg \lambda$ (vibronische Störungstheorie) . . . . .	133
2.3	Numerische Lösung des vibronischen Problems . . . . .	137
<b>VIII</b>	<b>Der Jahn-Teller-Effekt</b>	<b>148</b>
1	Der Hamiltonoperator	149
2	Adiabatische Potentialflächen und Wellenfunktionen	153
3	Das Jahn-Teller-Theorem	159
4	Berechnung des Spektrums	161
5	Jahn-Teller-Störungstheorie	168

6	Diskussion von Jahn-Teller-Spektren	171
7	Der Mehr-Moden-Jahn-Teller-Effekt	184
<b>IX</b>	<b>Der Renner-Effekt</b>	<b>195</b>
1	Der Hamiltonoperator	196
2	Adiabatische Potentialflächen und Wellenfunktionen	199
3	Berechnung des Spektrums	203
4	Diskussion von Renner-Spektren	208
<b>X</b>	<b>Pseudo-Jahn-Teller-Effekt und vibronische Kopplung in linearen Molekülen</b>	<b>214</b>
1	Pseudo-Jahn-Teller-Effekt	215
2	$\Sigma$ - $\Pi$ vibronische Kopplung in linearen Molekülen	218
3	Adiabatische Potentialflächen	219
4	Berechnung des Spektrums	222
5	Anwendungsbeispiele	226

## Literatur

- Zum Normalschwingungsproblem:

- \* *E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, Molecular Vibrations, Mc Graw-Hill, New York, 1955; Dover, N.Y., 1980 (paperback)*

klassische Monographie für harmonische Molekülschwingungen (FG-Matrix-Methode)

- \* *L. A. Woodward, Introduction to theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy, Clarendon Press, Oxford, 1972*

deckt den ersten Teil der Vorlesung ab; schönes Lehrbuch, einfacher als Wilson

- \* *A. Fadini, Molekülkraftkonstanten, Steinkopff, Darmstadt, 1976 (Taschenbuch)*

deutsch, knappe Darstellung

- Zur Gruppentheorie:

- \* *F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, Wiley, N.Y., 1963*

- Zum Jahn-Teller-Effekt:

- \* *R. Englman, The Jahn-Teller-Effect in Molecules and Crystals, Wiley, N.Y., 1972*

Monographie; Festkörper-orientiert

- \* *Y. E. Perlin, M. Wagner (Hrsg.), The Dynamical Jahn-Teller Effect in Localized Systems, North-Holland, Amsterdam, 1984*

gibt gute Einführung

- Allgemein: vibronische Kopplung:

\* *I. B. Bersuker, V. Z. Pollinger, Vibronic Interactions in Molecules and Crystals, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 49, 1989*

gute Monographie, bedingt pädagogisch

Teil I

# Kleine Schwingungen in der klassischen Mechanik

**Literatur:** z.B. H. Goldstein, *Klassische Mechanik*, Akad. Verlagsges., Frankfurt, 1963

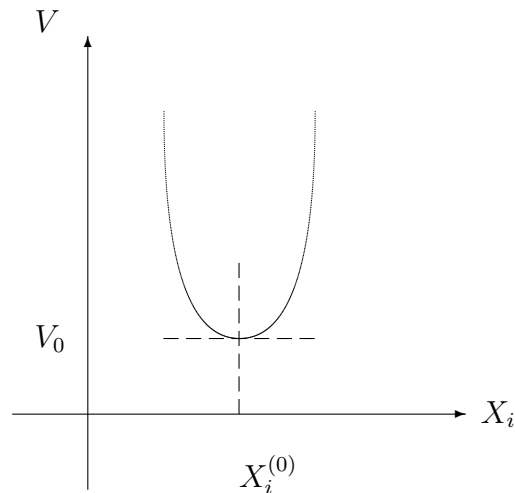
Wir betrachten ein System mit  $N$  Freiheitsgraden  $X_1, X_2 \dots X_N$  (z.B.  $N/3$  Massenpunkte)

Die potentielle Energie ist

$$V(X_1, X_2 \dots X_N)$$

Die Gleichgewichtslage ist definiert durch

$$\left( \frac{\partial V}{\partial X_i} \right) = 0 \quad \text{für } i = 1 \dots N$$



Sei  $X_1^{(0)}, X_2^{(0)} \dots X_N^{(0)}$  die Gleichgewichtslage.

Wir entwickeln IV um das Gleichgewicht (Taylor-Reihe):

$$\begin{aligned} V(X_1, X_2 \dots X_N) &= V(X_1^{(0)} \dots X_N^{(0)}) + \underbrace{\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial V}{\partial X_i} \right)_0}_{0} (X_i - X_i^{(0)}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j} \right)_0 (X_i - X_i^{(0)})(X_j - X_j^{(0)}) + \dots \end{aligned}$$

Der lineare Term verschwindet wegen Gleichgewicht.

Der Term 0-ter Ordnung ist eine Konstante und bedeutet nur eine Verschiebung der



Energieskala.

Sei  $x_i = X_i - X_i^{(0)}$  Auslenkung aus dem Gleichgewicht. Dann ist

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N V_{ij} x_i x_j \quad \text{Entwicklung bis zur 2. Ordnung; sinnvoll für kleine Auslenkungen } x_i/X_i^{(0)} \ll 1$$

$$V_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j} \right)_0 \quad \text{“harmonische Näherung”}$$

Die  $V_{ij}$  sind symmetrisch, d.h.  $V_{ij} = V_{ji}$ .

Die kinetische Energie lautet:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{X}_i^2, \quad \dot{X}_i \equiv \underbrace{\frac{dX_i}{dt}}_{\text{Geschwindigkeit}}$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{x}_i^2$$

Die klassische Hamiltonfunktion ist gleich der Gesamtenergie

$$\mathcal{H} = T + V = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{x}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} x_i x_j$$

Damit wird sich später der Übergang zur Quantenmechanik ergeben.

Für den Augenblick genügen uns die Newton'schen Bewegungsgleichungen

$$m_i \ddot{x} = K_i$$

$K_i$  ist die Kraft und gegeben durch

$$K_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i}$$

Man erhält:

$$\frac{\partial V}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N V_{ij} x_i x_j \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_j V_{kj} x_j + \frac{1}{2} \sum_i V_{ik} x_i$$

$$= \sum_j V_{kj} x_j \quad \text{wegen Symmetrie der } V_{ij}$$

$$K_i = - \sum_j V_{ij} x_j \quad \text{und}$$

$$\boxed{m_i \ddot{x}_i + \sum_j V_{ij} x_j = 0}$$

Gekoppelte Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten (linear, 2. Ordnung)

Gesucht:  $x_i(t)$ ,  $i = 1, \dots, N$

Es ist nun zweckmässig, massenbehaftete Koordinaten einzuführen

$$q_i = \sqrt{m_i} x_i, \quad x_i = \frac{q_i}{\sqrt{m_i}}$$

Damit

$$\sqrt{m_i} \ddot{q}_i + \sum_j V_{ij} \frac{1}{\sqrt{m_j}} q_j = 0$$

$$\ddot{q}_i + \sum_j \frac{1}{\sqrt{m_i}} V_{ij} \frac{1}{\sqrt{m_j}} q_j = 0$$

$$\boxed{\ddot{q}_i + \sum_j v_{ij} q_j = 0}$$

$$\text{mit } v_{ij} = \frac{V_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}}$$

Das ist die einfachste Form der Differentialgleichungen.

Lösungsansatz:

Periodische Funktion in der Zeit

$$q_i = a_i e^{-i\omega t}$$

mit zunächst beliebigen  $a_i$  (Amplitude) und  $\omega$  (Schwingungsfrequenz). Nur der Realteil von  $a_i e^{-i\omega t}$  ist physikalisch relevant. Komplexe Schreibweise ist bequemer.

$$\dot{q}_i = -i\omega a_i e^{-i\omega t}$$

$$\ddot{q}_i = -\omega^2 a_i e^{-i\omega t}$$

Eingesetzt:

$$-\omega^2 a_i e^{-i\omega t} + \sum_j v_{ij} a_j e^{-i\omega t} = 0$$

Also

$$\sum_j v_{ij} a_j - \omega^2 a_i = 0$$

$$\boxed{\sum_j (v_{ij} - \omega^2 \delta_{ij}) a_j = 0}$$

Algebraische Gleichung

Matrix- und Vektorschreibweise:

$$\{v_{ij}\} = \mathbf{V}$$

$$\{a_j\} = \mathbf{a}$$

$$\{\delta_{ij}\} = \mathbf{1}$$

$$\boxed{(\mathbf{V} - \omega^2 \mathbf{1}) \mathbf{a} = 0} \quad \text{oder}$$

$$\mathbf{V} \mathbf{a} = \lambda \mathbf{a} \quad \text{mit} \quad \lambda = \omega^2$$

### Exkurs:

Eigenwertproblem: Man finde die  $\lambda$  und die Vektoren  $\mathbf{a}$ , für die diese Gleichung gilt;

$\lambda$  sind die Eigenwerte,

$\mathbf{a}$  sind die Eigenvektoren.

$\mathbf{V}$  ist eine reelle symmetrische Matrix der Dimension  $N \leftrightarrow$  es gibt genau  $N$  reelle Eigenwerte  $\lambda_1, \dots, \lambda_N$  und genau  $N$  linear unabhängige Eigenvektoren  $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_N$ . Die Eigenvektoren sind orthogonal, d.h.  $\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j = 0$  für  $i \neq j$ .

Sei  $\mathbf{A} = (\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_N)$

$\mathbf{A}$  ist die sogenannte Eigenvektormatrix (quadratische Matrix).  $\mathbf{A}$  ist orthogonal:

$$\mathbf{A} \mathbf{A}^\top = \mathbf{A}^\top \mathbf{A} = \mathbf{1}.$$

Schließlich definieren wir noch die Diagonalmatrix der Eigenwerte

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \lambda_2 & \\ & & \ddots \\ 0 & & & \lambda_N \end{pmatrix}$$

Dann ist  $\mathbf{V} \mathbf{A} = \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}$  und damit  $\mathbf{A}^\top \mathbf{V} \mathbf{A} = \mathbf{\Lambda}$  denn

$$\mathbf{A} \mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} a_1^{(1)} & a_1^{(2)} & a_1^{(3)} \\ a_2^{(1)} & a_2^{(2)} & a_2^{(3)} \\ a_3^{(1)} & a_3^{(2)} & a_3^{(3)} \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \\ & & \ddots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 a_1^{(1)}, & \dots \\ \lambda_1 a_2^{(1)}, & \dots \\ \lambda_1 a_3^{(1)}, & \dots \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{A} \mathbf{\Lambda} = (\lambda_1 \mathbf{a}_1, \lambda_2 \mathbf{a}_2, \dots)$$

$$\mathbf{V} \mathbf{A} = \mathbf{V}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots) = (\mathbf{V} \mathbf{a}_1, \mathbf{V} \mathbf{a}_2)$$

Also:  $\mathbf{A}^\top \mathbf{V} \mathbf{A} = \mathbf{\Lambda}$  ist identisch mit  $\mathbf{V} \mathbf{a}_i = \lambda_i \mathbf{a}_i, \quad i = 1 \dots N$

**Fazit:** Die Eigenvektormatrix  $\mathbf{A}$  diagonalisiert die Potentialmatrix  $\mathbf{V}$ ,

"Hauptachsentransformation"

Nach diesem Exkurs über Eigenwertprobleme kehren wir zurück zur Lösung unserer Differentialgleichungen. Die Lösungen lauten ( $N$  Eigenfrequenzen  $\omega_k$ )

$$q_i(t) = a_{ik} e^{-i\omega_k t} \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, N \\ k = 1, \dots, N \end{array}$$

wobei  $\omega_k^2$  die Eigenwerte und  $a_{ik}$  die Elemente der Eigenvektormatrix sind. Jede Überlagerung von Lösungen mit verschiedenem Eigenwert  $\omega_k$  ist ebenfalls Lösung (homogenes Gleichungssystem). Wir können daher schreiben

$$q_i(t) = \sum_{k=1}^N C_k a_{ik} e^{-i\omega_k t} \quad (C_k \text{ komplex})$$

Dies stellt die allgemeine Lösung dar. Die  $C_k$  sind durch die Anfangsbedingungen festgelegt.

Definition neuer Koordinaten:

$$q_i(t) = \sum_k a_{ik} Q_k(t) , \quad \mathbf{q} = \mathbf{A} \mathbf{Q}$$

Vergleich:

$$Q_k(t) = C_k e^{-i\omega_k t}$$

$$C_k = Q_k(0)$$

$$Q_k(t) = Q_k(0) e^{-i\omega_k t} .$$

Die  $Q_k$  heißen die Normalkoordinaten.

Jede der Normalkoordinaten  $Q_k(t)$  ist eine einfach periodische Funktion, die nur eine Frequenz enthält, eine sogenannte Normalschwingung. Bei jeder Normalschwingung schwingen alle Teilchen mit derselben Frequenz. Der Beitrag jeder einzelnen Auslenkung  $q_i$  zur Normalschwingung wird durch die  $a_{ik}$  festgelegt. Umgekehrt kann jede beliebige Bewegung durch Überlagerung von Normalschwingungen dargestellt werden, mit Koeffizienten, die durch die vorgegebenen Anfangsbedingungen (Orte und Geschwindigkeiten) festgelegt sind.

Beispiel: nur ein  $Q_k(0) \neq 0$ : nur ein Oszillator schwingt ! alle Atome schwingen !

In den Normalkoordinaten hat die potentielle Energie eine besonders einfache Gestalt:

Wir hatten:

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} x_i x_j \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} v_{ij} q_i q_j \end{aligned}$$

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{q}^\top \mathbf{V} \mathbf{q} \quad \text{im Matrixschreibweise}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \mathbf{A} \mathbf{Q}, \quad \mathbf{q}^\top = \mathbf{Q}^\top \mathbf{A}^\top \\ V &= \frac{1}{2} \mathbf{Q}^\top \mathbf{A}^\top \mathbf{V} \mathbf{A} \mathbf{Q}. \end{aligned}$$

Nun ist aber

$$\mathbf{A}^\top \mathbf{V} \mathbf{A} = \mathbf{\Lambda}$$

also

( $\mathbf{A}$  diagonalisiert die  
potentielle Energie)

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2} \mathbf{Q}^\top \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} \\ V &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \lambda_i Q_i^2, \quad \lambda_i = \omega_i^2 \end{aligned}$$

$$\boxed{V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \omega_i^2 Q_i^2.}$$

**Fazit:** In den Normalkoordinaten ist die potentielle Energie eine Summe von quadratischen Termen. Es gibt keine gemischten Glieder  $Q_i Q_j$ . Die Vorfaktoren von  $Q_i^2$  geben unmittelbar die Schwingungsfrequenzen. Es genügt also, die Potentialmatrix zu diagonalisieren, um die Eigenfrequenzen zu bestimmen.

Die kinetische Energie ist einfach gegeben durch

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2$$

$$\begin{aligned}
T &= \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^\top \dot{\mathbf{q}} \\
T &= \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^\top \mathbf{A}^\top \mathbf{A} \dot{\mathbf{Q}} \quad (\mathbf{A}^\top \mathbf{A} = \mathbf{1}) \\
T &= \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^\top \dot{\mathbf{Q}}
\end{aligned}$$

$$\boxed{T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2}$$

Auch die kinetische Energie nimmt eine besonders einfache Form an.

Ensemble von unanhängigen Oszillatoren;

Nur möglich in harmonischer Näherung !

Teil II

# Die Born-Oppenheimer-Näherung (Separation von Elektronen- und Kernbewegung)



## Literatur

- jedes Lehrbuch der Molekülphysik, z.B. *Davydow, Quantenmechanik*

Wir wollen nun etwas systematischer in die quantenmechanische Beschreibung eines Moleküls einsteigen.

Das Molekül wird beschrieben durch eine Wellenfunktion, die von den Koordinaten aller Teilchen abhängt

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$$

Die  $\vec{r}_i$  sind die Koordinaten der Elektronen, die  $\vec{R}_i$  die Koordinaten der Atomkerne.

Die Energiezustände  $E$  und die zugehörigen Wellenfunktion  $\Psi$  folgen aus

$$(\mathcal{H} - E)\Psi = 0 \tag{1}$$

(zeitunabhängige Schrödingergleichung). Der Hamiltonoperator lautet

$$\mathcal{H} = T_E + T_K + V$$

$$T_E = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{3n} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2}$$

$$T_K = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{M_j} \frac{\partial^2}{\partial R_j^2}$$

$$V = V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) = V(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

Die potentielle Energie enthält alle Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Atomkernen.

Die Schrödingergleichung (1) ist nicht exakt lösbar. Wir sind auf Näherungsverfahren angewiesen. Wir suchen eine Separation der Bewegungen, insbesondere eine Separation

der Elektronen- und der Kernbewegung. Dazu gehen wir folgendermaßen vor:

Wir lösen zunächst die elektronische Schrödingergleichung bei fixierten Kernen

$$\boxed{\{T_E + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - W_m(\mathbf{R})\} \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0.} \quad (2)$$

Differentialgleichung in 3n Dimensionen. Die Kernkoordinaten  $\mathbf{R}$  sind hier Parameter, d.h. wir müssen (2) für jeden Satz  $\{\mathbf{R}\}$  neu lösen.  $m$  numeriert die verschiedenen elektronischen Zustände des Moleküls.  $W_m$  ist also die rein elektronische Energie des Zustandes (bei Atomen wären wir hiermit fertig).

Für jedes  $\mathbf{R}$  stellen die  $\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  ein vollständiges System dar, d.h. wir können die Lösung  $\Psi$  der vollen Schrödingergleichung

$$(\mathcal{H} - E)\Psi = 0$$

entwickeln

$$\boxed{\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{X}_m(\mathbf{R}) \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})} \quad \text{"mitgeführte Basisfunktionen"}$$

Damit wird

$$\{T_E + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - E\} \sum_{m=0}^{\infty} \mathcal{X}_m(\mathbf{R}) \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0$$

Multiplikation von links mit  $\Phi_n^*$  und Integration über  $\mathbf{r}$ :

$$\begin{aligned} \sum_m \int d\mathbf{r} \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \{T_E + T_K + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - E\} \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \mathcal{X}_m(\mathbf{R}) &= 0 \\ (T_E + V)\Phi_m &= W_m \Phi_m \quad \text{aus (2)} \\ \sum_m \int d\mathbf{r} \Phi_n^* \{T_K + W_m(\mathbf{R}) - E\} \Phi_m \mathcal{X}_m &= 0 \\ \int d\mathbf{r} \Phi_n^* \Phi_m &= \delta_{nm} \quad \text{Orthogonalität} \\ \sum_m \left[ \int d\mathbf{r} \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) T_K \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + (W_m(\mathbf{R}) - E) \delta_{nm} \right] \mathcal{X}_m(\mathbf{R}) &= 0. \end{aligned}$$

Der Differentialoperator  $T_K$  wirkt nun sowohl auf  $\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  wie auf  $\mathcal{X}_m(\mathbf{R})$ . Es ist

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial R_j} \Phi_m \mathcal{X}_m &= \frac{\partial \Phi_m}{\partial R_j} \mathcal{X}_m + \Phi_m \frac{\partial \mathcal{X}_m}{\partial R_j} \\ \frac{\partial^2}{\partial R_j^2} \Phi_m \mathcal{X}_m &= \frac{\partial^2 \Phi_m}{\partial R_j^2} \mathcal{X}_m + 2 \frac{\partial \Phi_m}{\partial R_j} \frac{\partial \mathcal{X}_m}{\partial R_j} + \Phi_m \frac{\partial^2 \mathcal{X}_m}{\partial R_j^2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\int d\mathbf{r} \Phi_n^* T_K \Phi_m \mathcal{X}_m &= \\ - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int d\mathbf{r} \Phi_n^* \frac{\partial^2 \Phi_m}{\partial R_j^2} \mathcal{X}_m - 2 \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int d\mathbf{r} \Phi_n^* \frac{\partial \Phi_m}{\partial R_j} \frac{\partial \mathcal{X}_m}{\partial R_j} - \underbrace{\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2 \mathcal{X}_m}{\partial R_j^2} \delta_{nm}}_{T_K \mathcal{X}_m \delta_{nm}}\end{aligned}$$

Damit:

$$\begin{aligned}\left\{ - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial R_j^2} + W_n(\mathbf{R}) - E \right\} \mathcal{X}_n(\mathbf{R}) &= \\ \sum_m \sum_j \frac{\hbar^2}{M_j} \int d\mathbf{r} \Phi_n^* \frac{\partial \Phi_m}{\partial R_j} \frac{\partial \mathcal{X}_m}{\partial R_j} + \sum_m \sum_j \frac{\hbar^2}{M_j} \int d\mathbf{r} \Phi_n^* \frac{\partial^2 \Phi_m}{\partial R_j^2} \mathcal{X}_m.\end{aligned}$$

Formal können wir schreiben:

$$\boxed{\{T_K + W_n(\mathbf{R}) - E\} \mathcal{X}_n(\mathbf{R}) = \sum_m \Lambda_{nm} \mathcal{X}_m(\mathbf{R})}$$

$$\begin{aligned}\Lambda_{nm} &= \sum_j \frac{\hbar^2}{M_j} \int d\mathbf{r} \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left[ \frac{\partial}{\partial R_j} \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \frac{\partial}{\partial R_j} \\ &+ \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int d\mathbf{r} \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left[ \frac{\partial^2}{\partial R_j^2} \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right].\end{aligned}$$

Gekoppeltes System von Differentialgleichungen. Die  $\Lambda_{nm}$  sind Differentialoperatoren. Sie sind  $\neq 0$ , weil die elektronischen Basisfunktionen  $\Phi_n$  von den Kernkoordinaten abhängen.

Wenn wir dies vernachlässigen, haben wir

$$\boxed{\begin{aligned}\{T_K + W_n(\mathbf{R}) - E_{nv}\} \mathcal{X}_{nv}(\mathbf{R}) &= 0 \\ \Psi_{nv}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \mathcal{X}_{nv}(\mathbf{R})\end{aligned}} \quad (3)$$

Diese Gleichungen definieren die adiabatische oder Born-Oppenheimer-Näherung.

Gesamtwellenfunktion ist Produkt.

$\mathcal{X}_{nv}(\mathbf{R})$  ist die Wellenfunktion für die Kernbewegung (Schwingung) im elektronischen Zustand  $n$ .

Die Eigenwerte der elektronischen Schrödingergleichung für fixierte Kerne definieren das Potential für die Kernbewegung: Potentialkurven-Konzept

Adiabatisch heißt hier, daß sich die Bewegung der Elektronen auf jede Änderung der Kernkonfiguration sofort einstellt: die Elektronen folgen trägheitslos. Ursache: der große Massenunterschied zwischen Elektronen und Kernen. Mathematisch werden Korrekturen zur adiabatischen Näherung durch die  $\Lambda_{nm}$  beschrieben.

Ein Kriterium für die Gültigkeit der adiabatischen Näherung ist gegeben durch (Störungstheorie):

$$\frac{|\langle \mathcal{X}_{ns} | \Lambda_{nm} | \mathcal{X}_{ms'} \rangle|}{|E_{ns} - E_{ms'}|} \ll 1 \quad \text{für alle } s \neq s', n \neq m$$

wobei die  $E_{ns}$  die Energieeigenwerte von (3) sind.

Die Matrixelemente der Kopplungsoperatoren  $\Lambda_{nm}$  zwischen beliebigen Schwingungs-Rotationszuständen  $s, s'$  müssen klein sein gegen die Energiedifferenz der Zustände. Da die Schwingungs-Rotationsenergie klein ist gegen die elektronische Energie, können wir schreiben

$$\frac{\langle \Lambda_{nm} \rangle}{|W_n - W_m|} \ll 1$$

Wenn der Energieabstand zwischen elektronischen Zuständen in die Größenordnung der Schwingungsfrequenzen kommt, wird die adiabatische Näherung in der Regel zusammenbrechen (außer wenn  $\langle \Lambda_{nm} \rangle = 0$  aus Symmetriegründen).

Die Born-Oppenheimer-Näherung ist fast immer sehr gut für kleine Schwingungen in elektronischen Grundzuständen von Molekülen mit abgeschlossener Elektronenschale, dagegen i.a. nicht für angeregte Zustände und Reaktionen, insbesondere in vielatomigen Molekülen.

Im ersten Teil der Vorlesung werden wir uns ausschließlich mit der Bewegung auf ei-

ner Fläche beschäftigen, d.h. der Lösung von (3). Dabei werden wir vorwiegend kleine Schwingungen um die Gleichgewichtslage betrachten und die Rotation des Gesamtmoleküls nicht explizit berücksichtigen.

Im zweiten Teil werden wir uns speziell mit den Effekten der Nicht-Born-Oppenheimer-Kopplung  $\Lambda_{nm}$  beschäftigen.

Teil III

# Normalkoordinaten-Analyse von Molekülen

# 1 Die FG-Matrix-Methode

(Elimination von Translation und Rotation, interne Valenz-Koordinaten, Diagonalisierung von F- und G-Matrix)

## 1.1 Interne Koordinaten

Das Molekül habe  $N$  Atome. Die Lage aller Atome wird charakterisiert durch  $3N$  kartesische Koordinaten

$$X_1, Y_1, Z_1 \dots X_N, Y_N, Z_N$$

Wir setzen im folgenden die Born-Oppenheimer-Näherung voraus, d.h. es gibt eine elektronische Potentialfläche  $V(X_1, \dots, Z_N)$ , z.B. die Grundzustandsfläche des Moleküls. Es gebe ein wohldefiniertes Energie-Minimum

$$\partial V / \partial X_1 = \dots = \partial V / \partial Z_N = 0$$

Wir beschränken uns auf kleine Auslenkungen aus diesem Minimum.

Die kartesischen Auslenkungskoordinaten nennen wir

$$x_1, y_1, z_1 \dots x_N, y_N, z_N$$

mit  $x_1 = X_1 - X_1^{(0)}$ , etc.

Im folgenden bezeichnen wir den Satz der  $3N$  Auslenkungskoordinaten mit

$$\mathbf{x} = \{x_1, y_1, z_1 \dots x_N, y_N, z_N\}$$

Die potentielle Energie  $V$  hängt nicht von der Lage des Schwerpunkts des Moleküls im

Raum sowie von der Orientierung des Moleküls ab. Es gibt 3 Freiheitsgrade der Schwerpunktsbewegung. Für nichtlineare Moleküle mit 3 Trägheitsachsen gibt es 3 Freiheitsgrade der Rotation. Für lineare Moleküle gibt es nur 2 Freiheitsgrade der Rotation.

Wenn wir das Schwingungsproblem in den kartesischen Auslenkungs koordinaten  $\mathbf{x}$  behandeln (wie in Teil I), haben wir 6 (bzw. 5) redundante Freiheitsgrade, die Translation und Rotation entsprechen. Dies bedeutet, daß 6(5) Eigenfrequenzen verschwinden müssen, da es für Translation und Rotation keine Rückstellkräfte gibt.

Die 6(5) redunanten Freiheitsgrade können wir eliminieren, indem wir fordern, daß sie Translationsgeschwindigkeit des Schwerpunkts und der Gesamtdrehimpuls verschwinden sollen.

Bedingung für verschwindende Schwerpunktsbewegung:

$$\sum_{i=1}^N m_i \dot{x}_i = \sum_{i=1}^N m_i \dot{y}_i = \sum_{i=1}^N m_i \dot{z}_i = 0 \quad (1)$$

Diese 3 Gleichungen können wir dadurch garantieren, daß wir die Schwerpunktskoordinate auf null fixieren:

$$\boxed{\sum_i m_i x_i = \sum_i m_i y_i = \sum_i m_i z_i = 0} \quad (1')$$

Bedingungen für verschwindenden Bahndrehimpuls:

Seien  $X_i(0), Y_i(0), Z_i(0)$  die Gleichgewichtskoordinaten vom Atom  $i$  in einem molekülfesten kartesischen Koordinationssystem, das längs der 3 Hauptträgheitsachsen des (nicht-linearen) Moleküls orientiert ist.  $x_i, y_i, z_i$  seien die Auslenkungs koordinaten in diesem System. Im Grenzfall kleiner Auslenkungen wird das Verschwinden des Gesamtdrehimpulses



durch folgende 3 Gleichungen beschrieben (Eckart-Bedingungen)

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^N m_i (Y_i^{(0)} \dot{z}_i - Z_i^{(0)} \dot{y}_i) &= 0 \\
 \sum_{i=1}^N m_i (Z_i^{(0)} \dot{x}_i - X_i^{(0)} \dot{z}_i) &= 0 \\
 \sum_{i=1}^N m_i (X_i^{(0)} \dot{y}_i - Y_i^{(0)} \dot{x}_i) &= 0
 \end{aligned} \tag{2}$$

(Für lineare Moleküle gibt es nur 2 solcher Bedingungen).

Analog zu oben können wir die Gleichungen (2) erfüllen, indem wir die schärfere Forderung stellen:

$$\boxed{
 \begin{aligned}
 \sum_i m_i (Y_i^{(0)} z_i - Z_i^{(0)} y_i) &= 0 \\
 \sum_i m_i (Z_i^{(0)} x_i - X_i^{(0)} z_i) &= 0 \\
 \sum_i m_i (X_i^{(0)} y_i - Y_i^{(0)} x_i) &= 0
 \end{aligned}
 } \tag{2'}$$

Die einfachste Methode zur Elimination der redundanten Freiheitsgrade ist die Einführung von  $3N-6(3N-5)$  internen Koordinaten (Bindungsabstände und Bindungswinkel). Wir bezeichnen diese mit

$$R_1 \dots R_M, \quad M = 3N - 6(3N - 5)$$

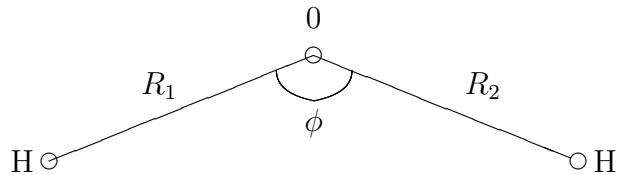
Kleine Auslenkungen aus dem Gleichgewicht werden durch interne Auslenkungskoordinaten beschrieben:

$$r_1 \dots r_M$$

mit

$$r_i = R_i - R_i^{(0)}$$

Beispiel  $\text{H}_2\text{O}$ :  
 (Bindungslängen,  
 Bindungswinkel)



interne Koordinaten:

$$R_1, R_2, R_0\phi \quad (R_0 = R_1^{(0)} = R_2^{(0)})$$

interne Auslenkungs koordinaten:

$$\begin{aligned} r_1, \quad r_2, \quad R_0\varphi \\ r_i &= R_i - R_i^{(0)} \\ \varphi &= \phi - \phi^{(0)} \end{aligned}$$

Die potentielle Energie hängt nach Konstruktion nur von den internen Koordinaten ab. Im Prinzip gibt es viele alternative Möglichkeiten, interne Koordinaten zu definieren. Am gebräuchlichsten sind sogenannte

interne Valenz-Koordinaten

(Bindungslängen und Bindungswinkel)

Diese Koordinaten sind am besten geeignet für die Darstellung der Potentialfunktion  $V(R_1 \dots R_M)$ .

Beachte: Die internen Valenzkoordinaten sind krummlinig und nichtorthogonal, im Gegensatz zu den kartesischen Koordinaten. Daher hat die kinetische Energie eine kompliziertere Form als gewohnt.

## 1.2 Kinetische Energie in internen Koordinaten

In kartesischen Koordinaten hatten wir

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{x}}^\top \mathbf{M} \dot{\mathbf{x}} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{x}_i^2$$

Der zu  $x_i$  konjugierte Impuls ist definiert als

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} = m_i \dot{x}_i \quad \mathbf{p} = \mathbf{M} \dot{\mathbf{x}}$$

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p}$$

und damit

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{p}^\top \mathbf{M}^{-1} \mathbf{M} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} = \frac{1}{2} \mathbf{p}^\top \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p}$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} p_i^2.$$

Im allgemeinen sind die internen Koordinaten nichtlineare Funktionen der kartesischen Atomkoordinaten (z.B. Pythagoras, Trigonometrie). Für kleine Auslenkungen aus dem Gleichgewicht haben wir aber immer einen linearen Zusammenhang:

$$r_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} x_i, \quad \mathbf{r} = \mathbf{B} \mathbf{x} \quad (*)$$

$\mathbf{B}$  ist eine rechteckige Matrix ( $M \times 3N$ ). Beim  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül, z.B. eine  $3 \times 9$ -Matrix

$$\text{H}_2\text{O} : B = \underbrace{\begin{pmatrix} x & x & x & x & x & x & x & x & x \\ x & .. \\ x & .. \end{pmatrix}}_{3N=9} \left. \vphantom{\begin{pmatrix} x & x & x & x & x & x & x & x & x \\ x & .. \\ x & .. \end{pmatrix}} \right\} M = 3$$

Die Koeffizienten  $B_{ti}$  sind durch die Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls bestimmt.

Wir wollen die kinetische Energie  $T$  in den internen Geschwindigkeiten  $\dot{\mathbf{r}}$  bzw. internen Impulsen  $\mathbf{P}$  ausdrücken. Es ist

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} = \sum_j \frac{\partial T}{\partial \dot{r}_j} \frac{\partial \dot{r}_j}{\partial \dot{x}_i}$$

$$P_j = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}_j}$$

ist nach Definition der zu  $r_j$  konjugierte Impuls.

Mit (\*)

$$\frac{\partial \dot{r}_j}{\partial \dot{x}_i} = \frac{\partial r_j}{\partial x_i} = B_{ji}$$

Also:

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} = \sum_j P_j B_{ji}, \quad \mathbf{p}^\top = \mathbf{P}^\top \mathbf{B}$$
$$\mathbf{p} = \mathbf{B}^\top \mathbf{P}$$

Damit

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{p}^\top \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} = \frac{1}{2} \mathbf{P}^\top \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^\top \mathbf{P}$$

Definition

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^\top$$

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{P}^\top \mathbf{G} \mathbf{P} = \frac{1}{2} \sum_{ij} G_{ij} P_i P_j .$$

$\mathbf{G}$  ist nach Definition eine symmetrische  $M \times M$ -Matrix.  $\mathbf{G}$  heißt kinematische Matrix.

Gibt die kinetische Energie ausgedrückt in den zu den internen Auslenkungs koordinaten  $r_i$  konjugierten Impulsen  $P_i$ .

$T$ , ausgedrückt in den internen Geschwindigkeiten  $\dot{r}_i$ : Sei

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}^\top \mathbf{X} \dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{2} \sum_{ij} X_{ij} \dot{r}_i \dot{r}_j$$

Gesucht ist  $\mathbf{X}$ .

Es ist, nach den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen

$$\dot{r}_i = \frac{\partial T}{\partial P_i}$$
$$\frac{\partial T}{\partial P_i} = \frac{\partial}{\partial P_i} \left( \frac{1}{2} \sum_{jk} G_{jk} P_j P_k \right)$$
$$= \sum_j G_{ij} P_j$$

Also

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}} &= \mathbf{G} \mathbf{P} \\ \mathbf{P} &= \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{r}} \quad \mathbf{P}^\top = \dot{\mathbf{r}}^\top \mathbf{G}^{-1} \\ &\quad (G \text{ ist symmetrisch})\end{aligned}$$

Damit

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}^\top \mathbf{G}^{-1} \mathbf{G} \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{r}}$$

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}^\top \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{2} \sum_{ij} (G^{-1})_{ij} \dot{r}_i \dot{r}_j$$

**Fazit:** Die kinematische Matrix  $\mathbf{G}$  bestimmt die kinetische Energie in den internen Geschwindigkeiten  $\dot{r}_i$  bzw. zu den  $r_i$  konjugierten Impulsen  $P_i$

### 1.3 Harmonische Näherung und Diagonalisierung von $\mathbf{F}$ und $\mathbf{G}$

Wir betrachten  $V$  als Funktion der  $M$  internen Koordinaten  $\mathbf{R}$  und entwickeln um die Gleichgewichtslage

$$V(R_1 \dots R_M) = \underbrace{V(\mathbf{R}^{(0)})}_{\text{irrelevant}} + \underbrace{\sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial R_i} \right)_0 r_i}_{0} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_0 r_i r_j + \dots$$

Definition der Kraftkonstanten (engl. 'force')

$$\begin{aligned}F_{ij} &= \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_0 \\ V &= \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij} r_i r_j = \frac{1}{2} \mathbf{r}^\top \mathbf{F} \mathbf{r}\end{aligned}$$

Klassische H-Funktion

$$H = T + V = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}^\top \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{r}} + \frac{1}{2} \mathbf{r}^\top \mathbf{F} \mathbf{r}$$

Quadratische Form in Koordinaten und Geschwindigkeiten.

Von dem in Teil I diskutierten Problem unterscheidet es sich dadurch, daß  $\mathbf{G}^{-1}$  im allgemeinen nicht diagonal ist. In Teil I hatten wir die Matrix der Kraftkonstanten diagonalisiert um die Normalkoordinaten zu finden. Nun haben wir  $\mathbf{G}^{-1}$  und  $\mathbf{V}$  simultan zu diagonalisieren.

Wir führen Normalkoordinaten ein durch

$$\mathbf{r} = \mathbf{LQ}$$

Dabei ist  $\mathbf{L}$  eine quadratische Matrix, die wir noch festlegen müssen.

Mit

$$\mathbf{r}^\top = \mathbf{Q}^\top \mathbf{L}^\top$$

wird

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^\top \mathbf{L}^\top \mathbf{G}^{-1} \mathbf{LQ} \\ v &= \frac{1}{2} \mathbf{Q}^\top \mathbf{L}^\top \mathbf{FLQ} \end{aligned}$$

Wir fordern:

$$\mathbf{L}^\top \mathbf{FL} = \mathbf{\Lambda} \quad (\text{a})$$

(vergl. Teil I)

$$\mathbf{L}^\top \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} = \mathbf{1} \quad (\text{b})$$

Dabei ist  $\mathbf{\Lambda}$  eine Diagonalmatrix und  $\mathbf{1}$  die Einheitsmatrix.

Aus (b) folgt:

$$\mathbf{G}^{-1} = \mathbf{L}^{-1\top} \mathbf{L}^{-1}$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{LL}^\top \quad (1)$$

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{G} = \mathbf{L}^\top$$

In (a) eingesetzt:

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{GFL} = \mathbf{\Lambda}$$

$$\mathbf{GFL} = \mathbf{LA} \quad (2)$$

Hat die Struktur eines Eigenwertproblems

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{X}\mathbf{\Lambda}$$

wie wir es kennen. Normalerweise ist  $\mathbf{A}$  symmetrisch  $\mathbf{A}^\top = \mathbf{A}$  und dann ist  $\mathbf{X}$  orthogonal, d.h.  $\mathbf{X}^\top\mathbf{X} = \mathbf{X}\mathbf{X}^\top = \mathbf{1}$  und es ist

$$\mathbf{X}^\top\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{\Lambda}$$

Der wichtige Unterschied hier ist, daß  $\mathbf{GF}$  nicht symmetrisch ist, denn sei

$$\mathbf{Y} = \mathbf{GF}$$

$$\mathbf{Y}^\top = \mathbf{F}^\top\mathbf{G}^\top$$

Nun ist  $\mathbf{F}^\top = \mathbf{F}, \mathbf{G}^\top = \mathbf{G}$

also  $\mathbf{Y}^\top = \mathbf{FG}$

Da aber  $\mathbf{FG} \neq \mathbf{GF}$

im allgemeinen (Matrizenmultiplikation ist nicht kommutativ) ist also

$$\mathbf{Y}^\top \neq \mathbf{Y}.$$

(2) ist also das Eigenwertproblem einer nichtsymmetrischen Matrix. Entsprechend ist  $\mathbf{L}$  nicht orthogonal, d.h.

$$\mathbf{L}^{-1}\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{L}^{-1} = \mathbf{1}$$

aber  $\mathbf{L}\mathbf{L}^\top \neq \mathbf{1}.$

In der Praxis wird die Lösung des Eigenwertproblems (2) der unsymmetrischen Matrix  $\mathbf{GF}$  mit der Nebenbedingung (1) ersetzt durch die Lösung zweier Eigenwertprobleme. Für eine detaillierte Diskussion sei auf Wilson et al. verwiesen. Zusammenfassend ergibt sich folgender Algorithmus:

$$\boxed{\mathbf{GZ} = \mathbf{ZF}} \quad (\text{I})$$

$$\begin{array}{l}
\mathbf{L}_0 = \mathbf{Z}\mathbf{\Gamma}^{1/2} \\
(\mathbf{L}_0^\top \mathbf{F} \mathbf{L}_0) \mathbf{C} = \mathbf{C} \mathbf{\Lambda} \\
\mathbf{L} = \mathbf{L}_0 \mathbf{C} \\
\mathbf{r} = \mathbf{L} \mathbf{Q}
\end{array}
\tag{II}$$

Also:

1. Bestimme Eigenwerte und Eigenvektoren der Matrix  $\mathbf{G}$
2. Bilde damit  $\mathbf{L}_0 = \mathbf{Z}\mathbf{\Gamma}^{1/2}$
3. Berechne  $\mathbf{L}_0^\top \mathbf{F} \mathbf{L}_0$
4. Löse das Eigenwertproblem der symmetrischen Matrix  $\mathbf{L}_0^\top \mathbf{F} \mathbf{L}_0$
5. Bilde die gesuchte L-Matrix gemäß  $\mathbf{L} = \mathbf{L}_0 \mathbf{C}$ .

Damit ist die Bestimmung der Normalkoordinaten auf zweimalige Lösung eines Eigenwertproblems einer reellen symmetrischen Matrix zurückgeführt.

## 1.4 Aufstellung der G-Matrix

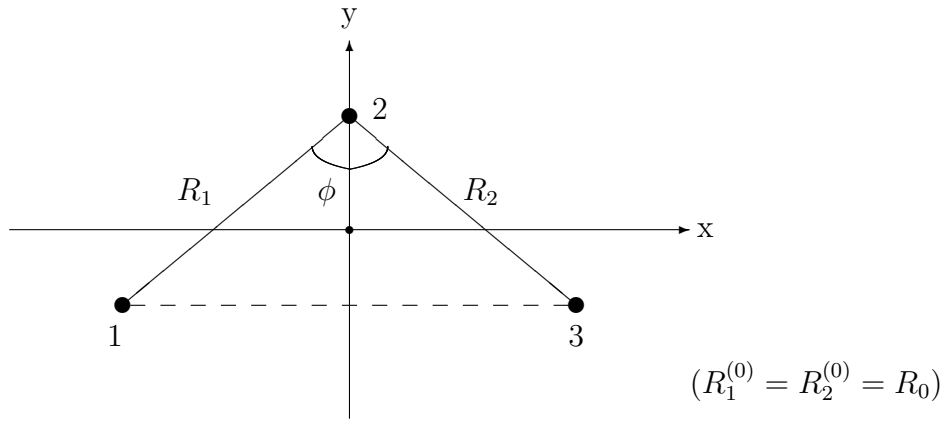
$$\mathbf{r} = \mathbf{B} \mathbf{x} \qquad \mathbf{x}^\top = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 \dots)$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^\top$$

Die Berechnung von  $\mathbf{G}$  nach diesen Formeln ist im Prinzip einfach, aber mühsam.

Wir wollen am Beispiel des Wassermoleküls die Rechnung explizit durchführen.





Als interne Koordinaten wählen wir

$$R_1, R_2, R_3 \equiv R_0 \phi,$$

also zwei Abstände und einen Winkel.

Zur Vereinfachung des Problems bemerken wir, daß 3 Punkte eine Ebene aufspannen. Die interne Schwingungsbewegung des dreiatomigen Moleküls ist also stets planar. Jede Bewegung aus der Ebene kann nur zur Translation und Rotation beitragen. Wenn wir das Molekül in die x,y-Ebene legen, können wir die z-Koordinaten weglassen. Die **B**-Matrix wird damit zu einer  $(3 \times 6)$ -Matrix statt einer  $(3 \times 9)$ -Matrix.

Wir drücken nun  $R_1, R_2, \phi$  durch die kartesischen Koordinaten der Massenpunkte aus:

$$R_1 = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}$$

$$R_2 = \sqrt{(x_3 - x_2)^2 + (y_2 - y_3)^2}$$

Für den Winkel  $\phi$  gilt:

$$\tan(\phi/2) = \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1} \quad (\text{linkes Halbdreieck})$$

$$\tan(\phi/2) = \frac{x_3 - x_2}{y_2 - y_3} \quad (\text{rechtes Halbdreieck})$$

Wir erhalten  $\phi$  in Abhängigkeit aller 3 Koordinaten, wenn wir schreiben

$$\phi = \arctan \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1} + \arctan \frac{x_3 - x_2}{y_2 - y_3}$$

Wir berechnen nun die Änderungen  $\delta R_1, \delta R_2, \delta \phi$  bei infinitesimalen Änderungen der kartesischen Koordinaten  $\delta x_1, \delta x_2 \dots$  gemäß

$$\delta F = \left( \frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_0 \delta x_1 + \left( \frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_0 \delta x_2 + \dots$$

$$\delta R_1 = \frac{1}{2\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}} [2(x_2 - x_1)(\delta x_2 - \delta x_1) + 2(y_2 - y_1)(\delta y_2 - \delta y_1)]$$

Es ist

$$\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2} = R_0$$

$$x_2 - x_1 = R_0 \sin(\phi_0/2)$$

$$y_2 - y_1 = R_0 \cos(\phi_0/2)$$

$$\delta R_1 = \frac{1}{2R_0} [2R_0 \sin(\phi_0/2)(\delta x_2 - \delta x_1) + 2R_0 \cos(\phi_0/2)(\delta y_2 - \delta y_1)]$$

$$\delta R_1 = -\sin(\phi_0/2)\delta x_1 - \cos(\phi_0/2)\delta y_1 + \sin(\phi_0/2)\delta x_2 + \cos(\phi_0/2)\delta y_2.$$

Bei positiver Auslenkung nach  $x_1$  und  $y_1$  nimmt  $R_1$  ab, bei Auslenkung nach  $x_2$  und  $y_2$  nimmt  $R_1$  zu.

Analog:

$$\delta R_2 = \frac{1}{2R_0} [2(x_3 - x_2)(\delta x_3 - \delta x_2) + 2(y_2 - y_3)(\delta y_2 - \delta y_3)]$$

$$x_3 - x_2 = R_0 \sin(\phi_0/2)$$

$$y_2 - y_3 = R_0 \cos(\phi_0/2)$$

$$\delta R_2 = \sin(\phi_0/2)(\delta x_3 - \delta x_2) + \cos(\phi_0/2)(\delta y_2 - \delta y_3)$$

$$\delta R_2 = -\sin(\phi_0/2)\delta x_2 + \cos(\phi_0/2)\delta y_2 + \sin(\phi_0/2)\delta x_3 - \cos(\phi_0/2)\delta y_3$$

$R_2$  nimmt ab bei Auslenkung nach  $x_2$  und  $y_3$ ; es nimmt zu bei Auslenkung nach  $x_3$  und  $y_2$ .

$$\begin{aligned} \delta\phi &= \frac{1}{1 + \frac{(x_2-x_1)^2}{(y_2-y_1)^2}} \frac{(y_2-y_1)(\delta x_2 - \delta x_1) - (x_2-x_1)(\delta y_2 - \delta y_1)}{(y_2-y_1)^2} \\ &+ \frac{1}{1 + \frac{(x_3-x_2)^2}{(y_2-y_3)^2}} \frac{(y_2-y_3)(\delta x_3 - \delta x_2) - (x_3-x_2)(\delta y_2 - \delta y_3)}{(y_2-y_3)^2} \end{aligned}$$

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 = R_0^2$$

$$(x_3 - x_2)^2 + (y_2 - y_3)^2 = R_0^2$$

$$\begin{aligned} \frac{(y_2 - y_1)}{R_0} &= \cos(\phi_0/2) \quad ; \quad \frac{(x_2 - x_1)}{R_0} = \sin(\phi_0/2) \\ \frac{(y_2 - y_3)}{R_0} &= \cos(\phi_0/2) \quad ; \quad \frac{(x_3 - x_2)}{R_0} = \sin(\phi_0/2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_0\delta\phi_0 &= \cos(\phi_0/2)(\delta x_2 - \delta x_1) - \sin(\phi_0/2)(\delta y_2 - \delta y_1) \\ &+ \cos(\phi_0/2)(\delta x_3 - \delta x_2) - \sin(\phi_0/2)(\delta y_2 - \delta y_3) \end{aligned}$$

$$R_0\delta\phi_0 = \cos(\phi_0/2)(-\delta x_1 + \delta x_3) + \sin(\phi_0/2)(\delta y_1 - 2\delta y_2 + \delta y_3)$$

$$\begin{aligned} R_0\delta\phi_0 &= -\cos(\phi_0/2)\delta x_1 + \cos(\phi_0/2)\delta x_3 + \sin(\phi_0/2)\delta y_1 \\ &- \sin(\phi_0/2)\delta y_2 - \sin(\phi_0/2)\delta y_3 \end{aligned}$$

Also:

$$\begin{pmatrix} \delta R_1 \\ \delta R_2 \\ \delta R_3 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} -a & -b & a & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -a & b & a & -b \\ -b & a & 0 & -2a & b & a \end{pmatrix}}_{\mathbf{B}} \begin{pmatrix} \delta x_1 \\ \delta y_1 \\ \delta x_2 \\ \delta y_2 \\ \delta x_3 \\ \delta y_3 \end{pmatrix}$$

mit

$$a = \sin(\phi_0/2)$$

$$b = \cos(\phi_0/2)$$

$$a^2 + b^2 = 1; \quad b^2 - a^2 = \cos \phi_0; \quad 2ab = \sin \phi_0$$

Berechnung der G-Matrix:

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}^\top$$

$$G_{11} = \frac{1}{m_1}(a^2 + b^2) + \frac{1}{m_2}(a^2 + b^2) = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

$$G_{22} = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}$$

$$G_{33} = \frac{1}{m_1} + 4\frac{1}{m_2} \sin^2(\phi_0/2) + \frac{1}{m_3}$$

$$G_{12} = \frac{1}{m_2}(-a^2 + b^2) = \frac{1}{m_2} \cos \phi_0$$

$$G_{13} = \frac{1}{m_1}(ab - ab) - \frac{1}{m_2}2ab = -\frac{1}{m_2} \sin \phi_0$$

$$G_{23} = \frac{1}{m_2}(-2ab) + \frac{1}{m_3}(ab - ab) = -\frac{1}{m_2} \sin \phi_0$$

Mit

$$\mu_i = 1/m_i$$

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mu_1 + \mu_2 & \mu_2 \cos \phi_0 & -\mu_2 \sin \phi_0 \\ \mu_2 \cos \phi_0 & \mu_2 + \mu_3 & -\mu_2 \sin \phi_0 \\ -\mu_2 \sin \phi_0 & -\mu_2 \sin \phi_0 & \mu_1 + \mu_3 + 4\mu_2 \sin^2(\phi_0/2) \end{pmatrix}$$

**Fazit:** G-Matrix hängt nur von den Atommassen  $m_1, m_2, m_3$  und dem Gleichgewichtswinkel  $\phi_0$  ab.

Die Berechnung von  $\mathbf{G}$  ist einfach im Prinzip, aber mühsam im Detail. Die am häufigsten

vorkommenden Elemente (Strech-Streck, Winkel-Streck und Winkel-Winkel) sind tabelliert (Wilson, Appendix VI). Mit etwas Erfahrung kann man damit die G-Matrix sehr schnell hinschreiben.

Es gibt auch Computerprogramme dafür.

## 1.5 Anwendung der Gruppentheorie auf das Normalkoordinatenproblem

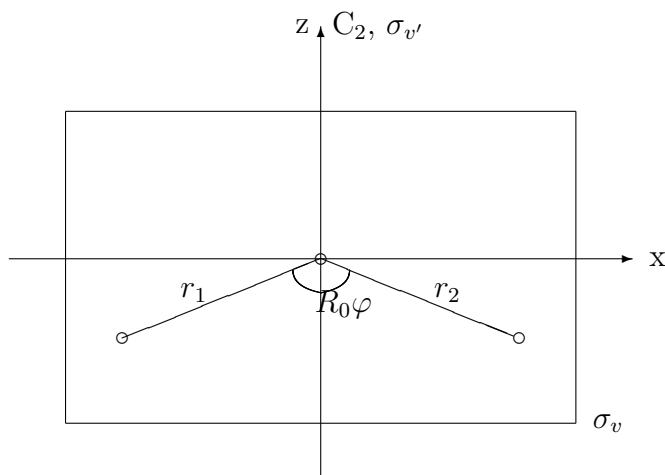
### Literatur

- *Cotton*

- (i) **Interne Auslenkungs-Koordinaten als Basis einer M-dimensionalen Darstellung**

Beispiel  $\text{H}_2\text{O}$ :

$r_1, r_2, R_0\varphi$



$$C_2 \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ R_0\varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_2 \\ r_1 \\ R_0\varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ R_0\varphi \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ R_0\varphi \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\text{Darstellungs-Matrix } \mathbf{\Gamma}(\sigma_v)} \quad \text{etc.}$$

Charakter:  $\mathcal{X} = \text{Sp}\mathbf{\Gamma}$

Die Darstellung  $\mathbf{\Gamma}$  der internen Auslenkungs koordinaten ist praktisch immer reduzibel, wenn das Molekül im Gleichgewicht Symmetrieelemente besitzt.

Reduktion in irreduzible Darstellungen am Beispiel des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls:

Charaktertafel  $C_{2v}$ :

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_{v'}$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1
$\tilde{\mathcal{X}}(\varphi)$	1	1	1	1
$\tilde{\mathcal{X}}(r)$	2	0	2	0
$\tilde{\mathcal{X}}$	3	1	3	1

Bei jeder der 4 Operationen geht  $\varphi$  in sich über, also ist der Beitrag zum Charakter jeweils

1. Bei  $E$  und  $\sigma_v$  gehen  $r_1$  und  $r_2$  in sich über, also ist der Beitrag zum Character jeweils
2. Bei  $C_2$  und  $\sigma_{v'}$  geht  $r_1 \rightarrow r_2$  und  $r_2 \rightarrow r_1$ , also kein Beitrag zum Charakter.

$\tilde{\mathcal{X}}$  gibt die Charaktere der 3-dimensionalen Darstellung der internen Koordinaten. Man sieht sofort, daß die Reduktion gegeben ist durch

$$\tilde{\Gamma} = 2A_1 + B_1$$

Es gibt also 2 "totalsymmetrische" Normalkoordinaten und eine Normalkoordinate der Symmetrie  $B_1$ . Wir bemerken auch, daß  $\mathcal{X}(\varphi)$  alleine die Darstellung  $A_1$  repräsentiert. Es genügt also,  $\tilde{\Gamma}(r)$  zu reduzieren.

**(ii) Die Normalkoordinaten als irreduzible Darstellungen der Symmetriegruppe**

Satz:

Die durch die Symmetrioperationen der Gruppe induzierten Transformationen mischen nicht Normalkoordinaten untereinander, die zu verschiedenen Frequenzen gehören.

D.h., Normalkoordinaten mit nichtentarteten Frequenzen bilden eindimensionale und damit irreduzible Darstellungen. Normalkoordinaten, die zu einer n-fach entarteten Frequenz gehören, bilden eine n-dimensionale irreduzible Darstellung.

Zum Beweis genügt es, 2 Normalkoordinaten verschiedener Frequenzen zu betrachten.

Sei also

$$2T = \dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_2^2, \quad 2V = \lambda_1 Q_1^2 + \lambda_2 Q_2^2$$

Wir nehmen an, die Symmetrioperation  $R$  transformiere die Normalkoordinaten folgendermaßen:

$$\begin{aligned} Q_1 &\xrightarrow{R} Q'_1 = aQ_1 + bQ_2 \\ Q_2 &\xrightarrow{R} Q'_2 = cQ_1 + dQ_2 \end{aligned}$$

Nun sind  $Q'_1, Q'_2$  ebenfalls Normalkoordinaten, d.h. es muß sein

$$2T = \dot{Q}'_1{}^2 + \dot{Q}'_2{}^2 \quad , \quad 2V = \lambda_1 Q_1'^2 + \lambda_2 Q_2'^2$$

Einsetzen der Transformationsgleichungen:

$$2T = a^2 \dot{Q}_1^2 + b^2 \dot{Q}_2^2 + 2ab \dot{Q}_1 \dot{Q}_2 \\ c^2 \dot{Q}_1^2 + d^2 \dot{Q}_2^2 + 2cd \dot{Q}_1 \dot{Q}_2$$

$$2V = \lambda_1 a^2 Q_1^2 + \lambda_1 b^2 Q_2^2 + 2\lambda_1 ab Q_1 Q_2 \\ \lambda_2 c^2 Q_1^2 + \lambda_2 d^2 Q_2^2 + 2\lambda_2 cd Q_1 Q_2$$

Wir betrachten nun die spezielle Auslenkung  $Q_1 = \dot{Q}_1 = 1, Q_2 = \dot{Q}_2 = 0$ :

$$2T = a^2 + c^2 \\ 2V = \lambda_1 a^2 + \lambda_2 c^2$$

Andererseits ist für  $Q'_1 = \dot{Q}'_1 = 1, Q'_2 = \dot{Q}'_2 = 0$

$$2T = 1 \\ 2V = \lambda_1$$

Die numerischen Werte von  $T$  und  $V$  müssen aber gleich sein, da es sich um äquivalente Konfigurationen des Moleküls handelt ( $R$  ist ja Symmetrieoperation). Also

$$a^2 + c^2 = 1 \tag{1}$$

$$\lambda_1 a^2 + \lambda_2 c^2 = \lambda_1 \tag{2}$$

Aus (1):  $c^2 = 1 - a^2$

In (2):  $\lambda_1 a^2 + \lambda_2 - \lambda_2 a^2 = \lambda_1$

$$(\lambda_1 - \lambda_2)a^2 = \lambda_1 - \lambda_2$$



Lösungen:

$$\lambda_1 - \lambda_2 = 0, \quad \text{d.h. } \lambda_1 = \lambda_2, \quad a \text{ beliebig}$$

oder

$$\lambda_1 \neq \lambda_2 : \quad a^2 = 1, \quad \text{d.h. } c^2 = 0$$

**Fazit:** Wenn  $\lambda_1 \neq \lambda_2$  folgt  $c^2 = 0$ , d.h. keine Mischung der Normalkoordinaten bei der Symmetrietransformation. Nur Normalkoordinaten mit entarteten Frequenzen können untereinander gemischt werden. **Q.E.D.**

### (iii) Faktorisierung der Säkular-Gleichung

Definition von Symmetrie-Koordinaten:

Interne Koordinaten, die sich nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe transformieren, nennen wir Symmetrie-Koordinaten.

$$\mathbf{S} = \mathbf{U}\mathbf{r}$$

$\mathbf{U}$  ist orthogonal:

$$\mathbf{U}\mathbf{U}^\top = \mathbf{U}^\top\mathbf{U} = \mathbf{1}$$

Potentielle und kinetische Energie in Symmetrie-Koordinaten:

Sei:

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{r}^\top \mathbf{f}\mathbf{r}$$

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}^\top \mathbf{g}\dot{\mathbf{r}}$$

wobei wir F-Matrix und G-Matrix klein schreiben, um sie von den später einzuführenden Größen zu unterscheiden.

Mit

$$\mathbf{r} = \mathbf{U}^\top \mathbf{S}, \quad \mathbf{r}^\top = \mathbf{S}^\top \mathbf{U}$$

wird:

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{S}^\top \mathbf{U} \mathbf{f} \mathbf{U}^\top \mathbf{S}$$

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{S}}^\top \mathbf{U} \mathbf{g}^{-1} \mathbf{U}^\top \dot{\mathbf{S}}$$

Wir definieren

$$\mathbf{F} = \mathbf{U} \mathbf{f} \mathbf{U}^\top$$

$$\mathbf{G}^{-1} = \mathbf{U} \mathbf{g}^{-1} \mathbf{U}^\top$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{U} \mathbf{g} \mathbf{U}^\top$$

Damit

$$\begin{array}{l} V = \frac{1}{2} \mathbf{S}^\top \mathbf{F} \mathbf{S} \\ T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{S}}^\top \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{S}} \end{array}$$

Wir haben damit potentielle und kinetische Energie in den Symmetriekoordinaten ausgedrückt.

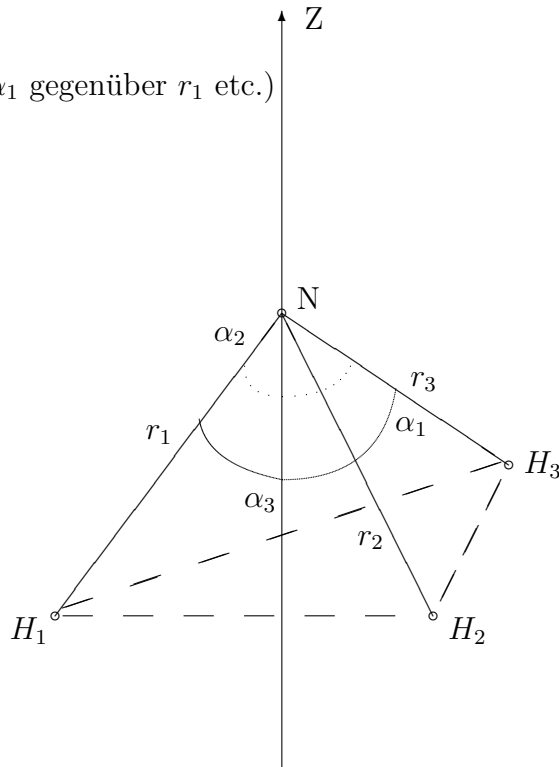
Konstruktion von  $\mathbf{U}$ : siehe *Wilson* oder *Cotton*

(Stichwort: Projektions-Operator-Technik) (wie bei Molekül-Orbitalen)

Beispiel  $\text{NH}_3$ :

Interne Koordinaten: ( $\alpha_1$  gegenüber  $r_1$  etc.)

$r_1, r_2, r_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$



Es gibt  $3(4) - 6 = 6$  Normalkoordinaten

Also bilden diese 6 internen Koordinaten einen vollständigen Satz.

Die Symmetriegruppe ist  $C_{3v}$ . Offensichtlich transformieren sich bei allen Symmetrieeoperationen  $r$ 's in  $r$ 's und  $\alpha$ 's in  $\alpha$ 's. Wir können also beide Sätze getrennt betrachten.

Beide bilden die Basis einer reduziblen Darstellung. Es wird:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
$E$	2	-1	0
$\tilde{\chi}(r)$	3	0	1
$\tilde{\chi}(\alpha)$	3	0	1
$\tilde{\chi}$	6	0	2

Die  $r$ 's und  $\alpha$ 's bilden jeweils eine 3-dimensionale Darstellung, daher ist  $\mathcal{X}(E) = 3$ . Bei  $C_3$  werden  $r$ 's und  $\alpha$ 's untereinander permutiert, also hat die Transformationsmatrix keine Diagonalelemente:  $\mathcal{X}(C_2) = 0$ . Bei jeder der 3 Spiegelungen  $\sigma_v$  geht ein  $r(\alpha)$  in sich über, die beiden anderen werden vertauscht, d.h.  $\mathcal{X}(\sigma_v) = 1$ .

Die Reduktion von  $\mathcal{X}(r)$  und  $\mathcal{X}(\alpha)$  ist sofort ersichtlich:

$$\tilde{\Gamma}_r = A_1 + E$$

$$\tilde{\Gamma}_\alpha = A_1 + E$$

Also gilt für die Normalschwingungen von  $\text{NH}_3$

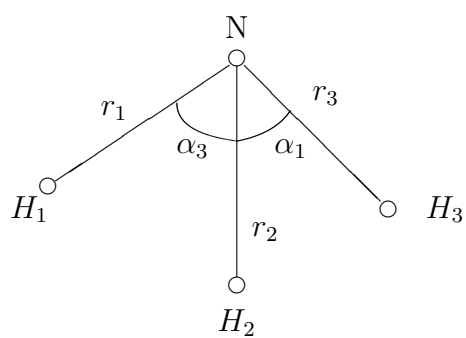
$$\tilde{\Gamma} = 2A_1 + 2E$$

Es gibt 2 nichtentartete Schwingungen und 2 entartete Schwingungen.

(4 Frequenzen, davon sind 2 entartet)

Symmetrie-Koordinaten:

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(r_1 + r_2 + r_3) & S_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \\ S_{3a} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2r_1 - r_2 - r_3) & S_{4a} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3) \\ S_{3b} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(r_2 - r_3) & S_{4b} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_2 - \alpha_3) \end{aligned}$$



$\mathbf{U}$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$
$S_1$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0
$S_2$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
$S_{3a}$	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0
$S_{4a}$	0	0	0	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$
$S_{3b}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0
$S_{4b}$	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$

<b>f</b>	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$
$r_1$	$fr$	$frr$	$frr$	$f_{r\alpha}^{(1)}$	$f_{r\alpha}^{(2)}$	$f_{r\alpha}^{(2)}$
$r_2$		$fr$	$frr$	$f_{r\alpha}^{(2)}$	$f_{r\alpha}^{(1)}$	$f_{r\alpha}^{(2)}$
$r_3$			$fr$	$f_{r\alpha}^{(2)}$	$f_{r\alpha}^{(2)}$	$f_{r\alpha}^{(1)}$
$\alpha_1$				$f_\alpha$	$f_{\alpha\alpha}$	$f_{\alpha\alpha}$
$\alpha_2$					$f_\alpha$	$f_{\alpha\alpha}$
$\alpha_3$						$f_\alpha$

<b>g</b>	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$
$r_1$	$gr$	$grr$	$grr$	$g_{r\alpha}^{(1)}$	$g_{r\alpha}^{(2)}$	$g_{r\alpha}^{(2)}$
$r_2$		$gr$	$grr$	$g_{r\alpha}^{(2)}$	$g_{r\alpha}^{(1)}$	$g_{r\alpha}^{(2)}$
$r_3$			$gr$	$g_{r\alpha}^{(2)}$	$g_{r\alpha}^{(2)}$	$g_{r\alpha}^{(1)}$
$\alpha_1$				$g_\alpha$	$g_{\alpha\alpha}$	$g_{\alpha\alpha}$
$\alpha_2$					$g_\alpha$	$g_{\alpha\alpha}$
$\alpha_3$						$g_\alpha$

$$g_r = \mu_N + \mu_H$$

$$g_{rr} = \mu_H \cos \alpha_0$$

$$g_\alpha = 2(\mu_H + 2\mu_N \sin^2(\alpha_0/2))$$

$$g_{r\alpha}^{(1)} = -\mu_N \sin(2\alpha_0) \tan(\alpha_0/2)$$

$$g_{r\alpha}^{(2)} = -\mu_N \sin \alpha_0$$

$$g_{\alpha\alpha} = \mu_H \cos \psi + \mu_N (2 \sin^2(\alpha_0/2) \cos \psi + \sin^2 \alpha_0 \sin^2 \psi)$$

$$\mu_H = 1/m_H$$

$$\mu_N = 1/m_N$$

$$\cos \psi = \cos \alpha_0 \tan(\alpha_0/2)$$

<b>F</b>	$A_1$		$E$		$E$	
	$S_1$	$S_2$	$S_{3a}$	$S_{4a}$	$S_{3b}$	$S_{4b}$
$S_1$	$fr + 2frr$	$f_{r\alpha}^{(1)} + 2f_{r\alpha}^{(2)}$	0	0	0	0
$S_2$	$f_{r\alpha}^{(1)} + 2f_{r\alpha}^{(2)}$	$f_\alpha + 2f_{\alpha\alpha}$	0	0	0	0
$S_{3a}$	0	0	$fr - frr$	$f_{r\alpha}^{(1)} - 2f_{r\alpha}^{(2)}$	0	0
$S_{4a}$	0	0	$f_{r\alpha}^{(1)} - 2f_{r\alpha}^{(2)}$	$f_\alpha - 2f_{\alpha\alpha}$	0	0
$S_{3b}$	0	0	0	0	$fr - frr$	$f_{r\alpha}^{(1)} - 2f_{r\alpha}^{(2)}$
$S_{4b}$	0	0	0	0	$f_{r\alpha}^{(1)} - 2f_{r\alpha}^{(2)}$	$f_\alpha - 2f_{\alpha\alpha}$

<b>G</b>	$S_1$	$S_2$	$S_{3a}$	$S_{4a}$	$S_{3b}$	$S_{4b}$
$S_1$	$gr + 2grr$	$g_{r\alpha}^{(1)} + 2g_{r\alpha}^{(2)}$	0	0	0	0
$S_2$	$g_{r\alpha}^{(1)} + 2g_{r\alpha}^{(2)}$	$g_\alpha + 2g_{\alpha\alpha}$	0	0	0	0
$S_{3a}$	0	0	$gr - grr$	$g_{r\alpha}^{(1)} - 2g_{r\alpha}^{(2)}$	0	0
$S_{4a}$	0	0	$g_{r\alpha}^{(1)} - 2g_{r\alpha}^{(2)}$	$g_\alpha - 2g_{\alpha\alpha}$	0	0
$S_{3b}$	0	0	0	0	$gr - grr$	$g_{r\alpha}^{(1)} - 2g_{r\alpha}^{(2)}$
$S_{4b}$	0	0	0	0	$g_{r\alpha}^{(1)} - 2g_{r\alpha}^{(2)}$	$g_\alpha - 2g_{\alpha\alpha}$



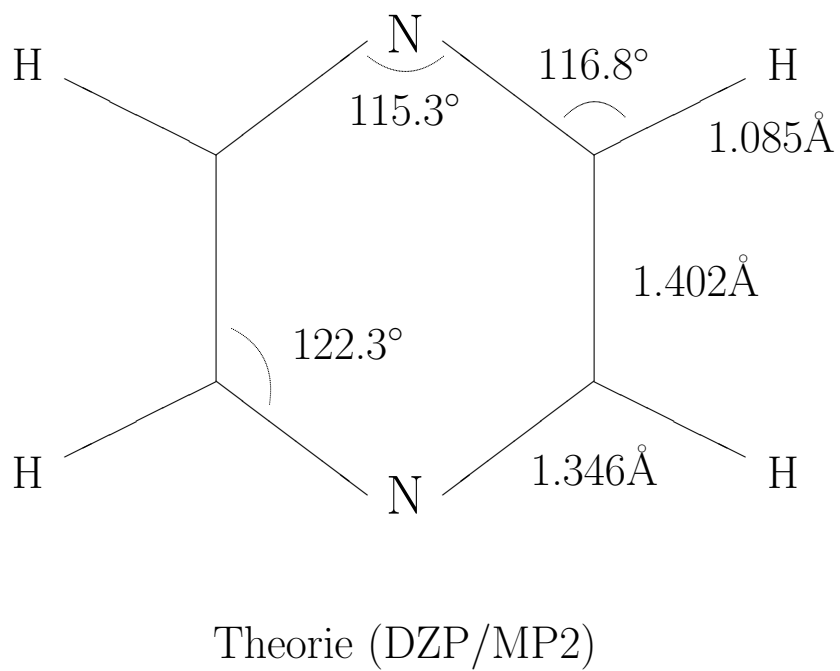
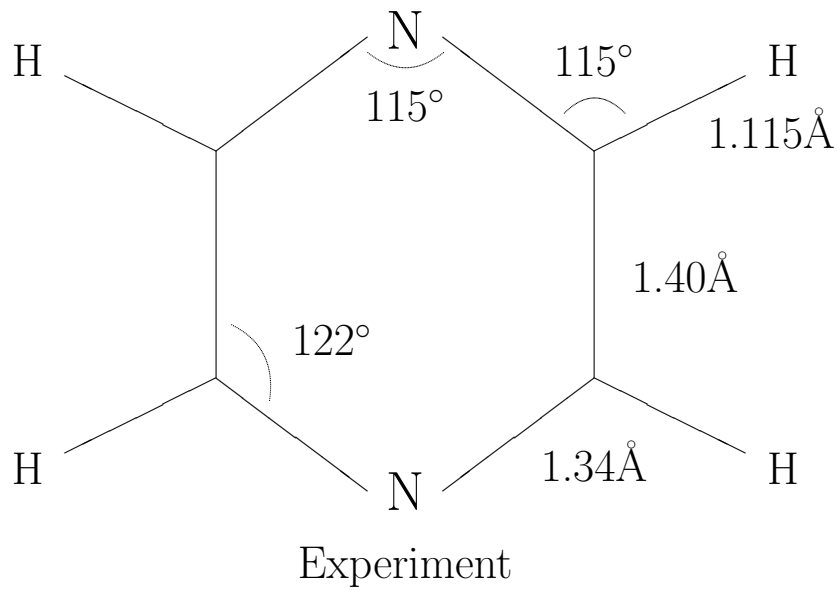
Das bisher dargestellte Verfahren ist die sogenannte FG-Methode. Das Grundprinzip ist die Konstruktion der Normalkoordinaten im Raum der internen Koordinaten. Die Freiheitsgrade der Translation und der Rotation, von denen die potentielle Energie nicht abhängen kann, werden von vornherein eliminiert.

In der Praxis können wir die kinematische Matrix  $\mathbf{G}$  immer aufstellen. Dafür gibt es allgemeine Verfahren und Computerprogramme.  $\mathbf{F}$  müssen wir dagegen von irgendwoher kennen. Die Symmetrie reduziert die Zahl der unabhängigen Elemente. Im Prinzip kann man die  $f_{ij}$  mit ab initio-Methoden berechnen, siehe unten. Der konventionelle Weg ist umgekehrt: Durch Anpassung der berechneten Normalfrequenzen an die experimentell beobachteten Frequenzen versucht man die  $f_{ij}$  festzulegen. Es gibt jedoch weniger  $w_i$  als  $f_{ij}$ . Im Falle von  $\text{NH}_3$  gibt es vier Frequenzen und 6  $f_{ij}$ . Das Problem wird bestimmt oder überbestimmt, wenn wir isotopisch substituierte Moleküle betrachten, z.B.  $\text{ND}_3$ ,  $\text{NHD}_2$  usw., denn dies liefert neue experimentelle  $w_i$  bei unveränderten  $f_{ij}$ . Wenn wir mindestens 6 experimentelle Frequenzen kennen, können wir die  $f_{ij}$  für  $\text{NH}_3$  bestimmen. Auf diese Weise gewinnt man das sogenannte "Kraftfeld" des Moleküls. Damit können wir für alle isotopisch substituierten Moleküle die Normalkoordinaten konstruieren. Kraftfelder für die gängigen (kleineren) Moleküle sind in der Literatur vorhanden.

## 2 Numerische (quantenchemische) Normalkoordinaten-Analyse

In neuerer Zeit, seit der Verfügbarkeit größerer und schnellerer Computer und verbesserter quantenchemischer Methoden, verfolgt man vielfach einen alternativen Weg, nämlich die Normalkoordinatenanalyse im Raum der kartesischen Auslenkungs koordinaten. Man nimmt also 6 zusätzliche (redundante) Freiheitsgrade in Kauf (mehr rechnen, aber "black-





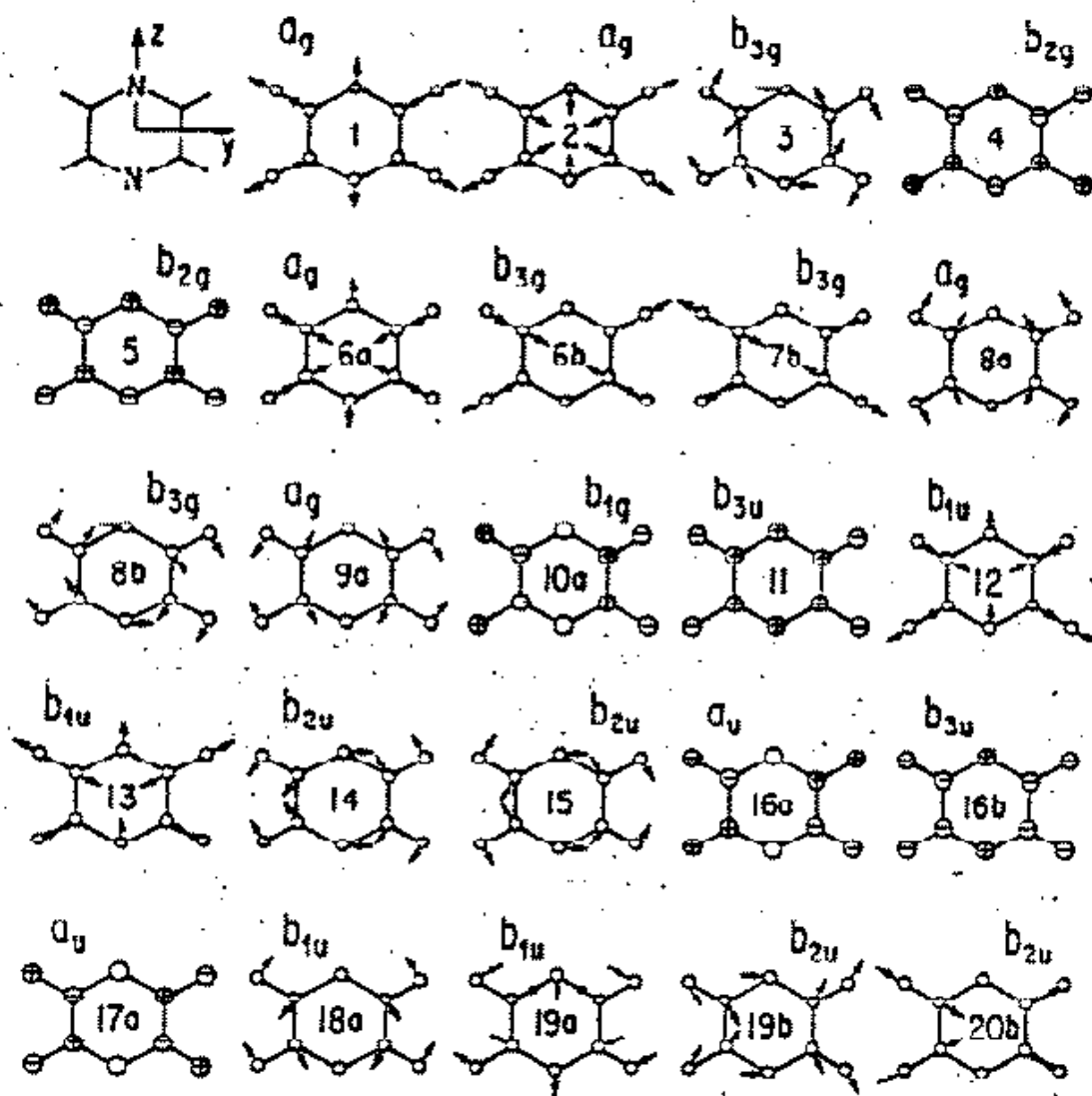


Fig.1. The normal modes of pyrazine. We also show coordinate axes for the Mulliken convention and the irreducible representations of point group  $D_{2h}$  to which the vibrational motions belong.

$$M = 3N - 6 = 24$$

## DZP / RHF + MP2

Pyrazine: vibronic frequencies

sym	mode	type	exper [cm <sup>-1</sup> ]	calc [cm <sup>-1</sup> ]	calc-exper [cm <sup>-1</sup> ]
a <sub>g</sub>	6a	CNC	596	597	1
	1	CC	1015	1027	12
	9a	HCN	1230	1264	34
	8a	CC	1582	1633	51
	2	CH	3055	3280	225
b <sub>1g</sub>	10a	CH-out-	919	914	5
b <sub>2g</sub>	4	CH-out+	756	761	5
	5	CH-out-	983	913	-70
b <sub>3g</sub>	6b	HCN	704	711	7
	3	CNC	1346	1384	38
	8b	CC	1525	1592	67
	7b	CH	3040	3254	214
a <sub>u</sub>	16a	CH-out+	341	343	2
	17a	CH-out-	960	900	-60
b <sub>1u</sub>	12	HCN	1021	1032	11
	18a	CNC	1136	1166	30
	19a	CC	1484	1521	37
	13	CH	3012	3253	241
b <sub>2u</sub>	18b	HCN	1063	1093	29
	14	CNC	1146	1369	220
	19b	CC	1416	1456	40
	20b	CH	3063	6277	3214
b <sub>3u</sub>	16b	CH-out+	420	426	6
	11	CH-out-	785	781	-4

Teil IV

# Symmetrie von Schwingungszuständen

# 1 Quantenmechanische Beschreibung der Normal - schwingungen

Die klassische Hamiltonfunktion in Normalkoordinaten ist nach Teil I, III

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \lambda_i Q_i^2$$

$M$  = Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade;

$$\lambda_i = \omega_i^2.$$

Quantenmechanische Übersetzungsregel

$$\dot{Q} \longrightarrow \hbar/i \partial/\partial Q \quad \text{Masse} = 1, \text{ d.h. Geschwindigkeit} = \text{Impuls}$$

liefert den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^M \partial^2/\partial Q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \lambda_i Q_i^2$$

(Zeitunabhängige) Schrödingergleichung

$$(H - E)\Psi(Q_1 \dots Q_M) = 0$$

liefert Eigenwerte  $E$  und Eigenfunktionen  $\Psi$ .

Die Wellenfunktion ist eine Funktion aller  $M$  Koordinaten. Die Bedeutung der Normalkoordinaten in der Quantenmechanik liegt darin, daß die Schrödingergleichung separiert in  $N$  unabhängige Gleichungen.

Wir zeigen dies explizit:

Ansatz:

$$\Psi(Q_1 \dots Q_M) = \psi_1(Q_1), \psi_2(Q_2) \dots \psi_M(Q_M)$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\hbar^2}{2}[\psi_1''\psi_2\psi_3\dots + \psi_1\psi_2''\psi_3\dots + \dots] \\
& +\frac{1}{2}\lambda_1 Q_1^2\psi_1\psi_2\psi_3 + \frac{1}{2}\lambda_2 Q_2^2\psi_1\psi_2\psi_3 + \dots \\
& -E_1\psi_1\psi_2\psi_3\dots - E_2\psi_1\psi_2\psi_3\dots - \dots = 0
\end{aligned}$$

Betrachte jeweils das erste Glied; wir dividieren durch den gemeinsamen Faktor  $\psi_2\psi_3\dots\psi_M$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2}\psi_1'' + \frac{1}{2}\lambda_1 Q_1^2\psi_1 - E_1\psi_1 = 0$$

Entsprechend:

$$-\frac{\hbar^2}{2}\psi_2'' + \frac{1}{2}\lambda_2 Q_2^2\psi_2 - E_2\psi_2 = 0$$

usw. Wenn wir also diese  $M$  unabhängigen Schrödingergleichungen erfüllen, ist auch die gesamte Schrödingergleichung erfüllt. Die Gesamtwellenfunktion ist also ein Produkt und der Eigenwert  $E$  eine Summe der einzelnen Glieder. Dies gilt natürlich nur für die Normalkoordinaten, nicht wenn  $T$  oder  $V$  nichtdiagonale Glieder  $\dot{Q}_i\dot{Q}_j$  bzw.  $Q_iQ_j$  besitzen.

## 2 Schwingungszustände und ihre Symmetrie-Eigenschaften

Durch die Faktorisierung haben wir  $\Psi(Q_1\dots Q_M)$  auf eindimensionale Oszillator-Wellenfunktionen zurückgeführt. Wir rekapitulieren kurz den elementaren harmonischen Oszillator:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2}d^2/dQ^2 + \frac{1}{2}\omega^2 Q^2 - E_n \right\} \Psi_n(Q) = 0$$

$n = 0, 1, 2 \dots$  numeriert die Eigenwerte.



Wie wir aus der elementaren Quantenmechanik wissen, sind die Eigenwerte

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$$

d.h. äquidistante Eigenniveaus.  $E_0 = \hbar\omega/2$  ist die bekannte Nullpunktsenergie.

Die Wellenfunktionen lauten

$$\Psi_n = N_n \mathcal{H}_n(\xi) e^{-1/2\xi^2}$$

mit

$$\xi = \sqrt{\omega/\hbar} Q$$

$Q$  ist die sogenannte "massenbehaftete Normalkoordinate",

$\xi$  ist die dimensionslose Normalkoordinate.

$N_n$  ist ein Normierungsfaktor, so daß

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi |\Psi_n(\xi)|^2 = 1$$

ist.

Die  $\mathcal{H}_n(\xi)$  sind die Hermiteschen Polynome.

Die ersten 3 Wellenfunktionen lauten explizit:

$$\begin{aligned}\Psi_0(\xi) &= \frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/4}} e^{-1/2\xi^2} \\ \Psi_1(\xi) &= \frac{\alpha^{1/2}}{2^{1/2}\pi^{1/4}} 2\xi e^{-1/2\xi^2} \\ \Psi_2(\xi) &= \frac{\alpha^{1/2}}{8^{1/2}\pi^{1/4}} (4\xi^2 - 2) e^{-1/2\xi^2}\end{aligned}$$

mit  $\alpha = \sqrt{\omega/\hbar}$ .

Allgemeine Wellenfunktion in harmonischer Näherung:

$$\Psi_{v_1 \dots v_M} = \prod_{i=1}^M N_{v_i} \mathcal{H}_{v_i}(\xi_i) e^{-\frac{1}{2} \xi_i^2}$$

mit

$$\xi_i = \sqrt{\frac{\omega}{\hbar}} Q_i$$

$\mathcal{H}_v(\xi)$  ist ein Hermite'sches Polynom und  $N_v$  ein Normierungsfaktor.

### (A) Symmetrie der Grundzustandswellenfunktion

$$\Psi_{0 \dots 0} = N_0^M \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \xi_i^2 \right\}$$

Die  $\xi_i$  sind dimensionslose Normalkoordinaten und transformieren sich wie die  $Q_i$  unter Symmetrieoperationen. Für nichtentartete Darstellungen ist

$$\hat{R} \xi_i = \mathcal{X}_i(\hat{R}) \xi_i = \pm \xi_i$$

$\xi_i^2$  ist also invariant. Ein entartetes Paar  $(\xi_i, \xi_j)$  transformiert sich so, daß  $\xi_i^2 + \xi_j^2$  invariant ist

$$\hat{R}(\xi_i^2 + \xi_j^2) = \xi_i^2 + \xi_j^2 \quad \text{für alle } \hat{R}.$$

Andernfalls wäre die potentielle Energie  $V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i \xi_i^2$  nicht invariant unter der Operation  $\hat{R}$  (denn  $\lambda_i = \lambda_j$ ). Also folgt, daß sich  $\sum_{i=1}^M \xi_i^2$  nach der totalsymmetrischen Darstellung transformiert.

Die Grundzustandswellenfunktion  $\Psi_{0 \dots 0}$  transformiert sich nach der totalsymmetrischen Darstellung.

### (B) Symmetrie von Grundschnwingungszuständen

Sei genau eine Normalschwingung einfach angeregt

$$\Psi_{0 \dots 1 \dots 0} = \tilde{N} \mathcal{H}_1(\xi_k) e^{-\frac{1}{2} \sum_i \xi_i^2}$$

↑  
 $k$  - te Mode

Wenn die  $k$ -te Schwingung einfach angeregt ist, und alle anderen Schwingungen im Grundzustand sind, nennen wir das den Grundschwingungszustand der  $k$ -ten Mode.

Da

$$\mathcal{H}_1(\xi_k) = \xi_k$$

und  $\exp\left(-\frac{1}{2}\sum \xi_i^2\right)$  totalsymmetrisch, folgt

Die Wellenfunktion des Grundschwingungszustands der  $k$ -ten Mode transformiert sich nach derselben Darstellung wie die Normalkoordinate  $Q_k$  selbst.

### (C) Symmetrie von Kombinationszuständen

Unter Kombinationszuständen oder Kombinationsniveaus verstehen wir Schwingungszustände, bei denen zwei oder mehr Normalschwingungen verschiedener Frequenz angeregt sind.

Der einfachste Fall ist  $v_k = v_l = 1$ ,  $v = 0$  sonst:

$$\Psi_{0\dots 1\dots 1\dots 0} = \tilde{N}\xi_k\xi_l e^{-\frac{1}{2}\sum_i \xi_i^2}$$

$\uparrow \uparrow$   
 $k \quad l$

Die Wellenfunktion des Kombinationsniveaus transformiert sich wie das Produkt der Normalkoordinaten.

Definition:

Wenn sich  $\xi_1$  und  $\xi_2$  nach den irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_2$  transformieren, so nennen wir die durch das Produkt  $\xi_1\xi_2$  definierte Darstellung das direkte Produkt der Darstellungen  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_2$  und schreiben

$$\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2$$

Für die eindimensionalen Darstellungen  $\Gamma_1, \Gamma_2$  haben wir

$$\begin{aligned} \xi_1 &\xrightarrow{\tilde{R}} \mathcal{X}_1(\tilde{R})\xi_1 \\ \xi_2 &\xrightarrow{\tilde{R}} \mathcal{X}_2(\tilde{R})\xi_2 \end{aligned}$$

und damit

$$\xi_1 \xi_2 \xrightarrow{\tilde{R}} \mathcal{X}_1(\tilde{R}) \mathcal{X}_2(\tilde{R}) \xi_1 \xi_2$$

Man kann zeigen, daß dies auch für mehrdimensionale Darstellungen gilt. Wir haben also den Satz:

Die Charaktere des direkten Produkts ergeben sich als Produkte der Charaktere der einzelnen Darstellungen.

Das direkte Produkt  $\Gamma_1 \times \Gamma_2$  ist in der Regel eine reduzible Darstellung. Da wir die Charaktere kennen, können wir die Reduktion leicht durchführen.

Beispiel:

Wir betrachten Methan,  $\text{CH}_4$ , mit der Symmetriegruppe  $T_d$ . Die 9 Normalkoordinaten transformieren sich gemäß

$$\Gamma = A_1 + E + 2T_2$$

Wir betrachten ein Kombಿನiveau, bei dem 1 Quantum der  $E$ -Schwingungen und ein Quantum einer der  $T_2$ -Schwingungen angeregt sei. Wir suchen die Transformationseigenschaften dieses Zustands. Mit der Charaktertafel ergibt sich

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1
$E$	2	-1	2	0	0
$T_1$	3	0	-1	1	-1
$T_2$	3	0	-1	-1	1
$E \times T_2$	6	0	-2	0	0

Offensichtlich ist  $E \times T_2$  eine reduzible Darstellung. Man sieht sofort:

$$E \times T_2 = T_1 + T_2$$

Interpretation: Das Energieniveau, bei dem die  $E$ - und die  $T_2$ -Mode einfach angeregt sind, ist 6-fach entartet. Wenn wir die Komponenten der Normalkoordinaten mit  $a, b$  und  $a', b', c'$  numerieren, erhalten wir die 6 Wellenfunktionen

$$\Psi_{aa'}, \Psi_{ab'}, \Psi_{ac'}, \Psi_{ba'}, \Psi_{bb'}, \Psi_{bc'}$$

Diese 6 Funktionen transformieren sich nach einer Darstellung, die reduzibel sein muß, da es in  $T_d$  keine 6-dimensionalen irreduziblen Darstellungen gibt. D.h. man kann Linearkombinationen finden, sodaß sich 3 der neuen Funktionen nach  $T_1$  und 3 nach  $T_2$  transformieren.

Das heißt aber auch, daß die 6-fache Entartung von  $E \times T_2$  nicht symmetriebedingt ist, sondern eine Eigenschaft der harmonischen Näherung. Wenn wir anharmonische Korrekturen berücksichtigen (kubische, quadratische Terme usw.), werden  $T_1$  und  $T_2$  nicht mehr entartet sein, d.h. das 6-fach entartete Niveau spaltet auf in 2 3-fach entartete Niveaus. Es kann aber keinesfalls noch weiter aufspalten.

Es ist klar, daß man diese Ergebnisse sofort auf die Anregung von 3 und mehr Normalschwingungen verallgemeinern kann:

$$\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2 \times \Gamma_3 \times \dots$$

The Cubic Groups (Continued)

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		
$E$	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$	$(xy, xz, yz)$

The Group  $D_{\infty h}$  for Linear Molecules

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	...	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_{\infty}^{\phi}$	...	$\infty C_2$		
$\Sigma_g^+$	1	1	...	1	1	1	...	1		$x^2 + y^2, z^2$
$\Sigma_g^-$	1	1	...	-1	1	1	...	-1	$R_z$	
$\Pi_g$	2	$2 \cos \phi$	...	0	2	$-2 \cos \phi$	...	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$\Delta_g$	2	$2 \cos 2\phi$	...	0	2	$2 \cos 2\phi$	...	0		$(x^2 - y^2, xy)$
...	...	...	...	...	...	...	...	...		
$\Sigma_u^+$	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	$z$	
$\Sigma_u^-$	1	1	...	-1	-1	-1	...	1		
$\Pi_u$	2	$2 \cos \phi$	...	0	-2	$2 \cos \phi$	...	0	$(x, y)$	
$\Delta_u$	2	$2 \cos 2\phi$	...	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	...	0		
...	...	...	...	...	...	...	...	...		

## (D) Symmetrie von Oberschwingungszuständen

Wir haben bisher nur Kombinationsniveaus betrachtet, bei denen jede Mode höchstens einfach angeregt war. Wenn eine Mode 2-fach oder höher angeregt ist, und alle anderen Moden im Grundzustand sind, spricht man von einem Oberschwingungszustand.

### (a) Symmetrie von Oberschwingungszuständen

Die Symmetrieeigenschaften sind trivial für nichtentartete Moden. Die Wellenfunktion ist

$$\begin{array}{c} \Psi_{0\dots v\dots 0} \sim \mathcal{H}_v(\xi_k)\Psi_{0\dots 0} \\ \uparrow \\ k \end{array}$$

Nun ist  $\mathcal{H}_v(\xi)$  gerade Funktion von  $\xi$  für  $v$  gerade und ungerade Funktion von  $\xi$  für  $v$  ungerade. Außerdem ist

$$\begin{array}{l} \xi \xrightarrow{\hat{R}} \mathcal{X}(\hat{R})\xi = \pm\xi \\ \xi^2 \xrightarrow{\hat{R}} \xi^2 \quad \text{für alle } \hat{R} \end{array}$$

Also

$$\begin{array}{l} \Psi \xrightarrow{\hat{R}} \Psi \quad \text{für } v \text{ gerade, alle } \hat{R} \\ \Psi \xrightarrow{\hat{R}} \mathcal{X}(\hat{R})\Psi = \pm\Psi \quad \text{für } v \text{ ungerade} \end{array}$$

Die Wellenfunktion für gerade Oberschwingungszustände transformiert sich nach der totalsymmetrischen Darstellung.

Die Wellenfunktion für ungerade Oberschwingungszustände transformiert sich nach der Darstellung der betreffenden Normalkoordinaten  $Q_k$ .

**(b) Entartete Normalschwingungen**

Die Verhältnisse sind etwas komplizierter für entartete Normalschwingungen. Wir betrachten hier eine 2-fach entartete Schwingung ( $E$ -Darstellung). Für 3-fach entartete Schwingungen ( $T$ -Darstellung) geht alles analog.

Betrachten wir zunächst den Entartungsgrad der Oberschwingungszustände. Wenn wir  $v$  Quanten zur Verfügung haben, können wir sie folgendermaßen auf die beiden entarteten Koordinaten verteilen:

	Entartungsgrad $d$
$v = 1:$ $(1,0)(0,1)$	2
$v = 2:$ $(2,0)(1,1)(0,2)$	3
$v = 3:$ $(3,0)(2,1)(1,2)(0,3)$	4
usw.	

Also:

Der  $v$ -te Oberschwingungszustand einer 2-fach entarteten Mode ist  $(v + 1)$ -fach entartet

Bemerkung: Man muß hier klar unterscheiden zwischen Oberschwingungszuständen einer Mode und Kombinationszuständen zweier verschiedener Moden.

Wenn wir z.B. je ein Quantum zweier  $E$ -Moden  $E_1$  und  $E_2$  anregen, so ergibt sich

$$\begin{array}{cccc}
 v_{1a} & v_{1b} & v_{2a} & v_{2b} \\
 \hline
 1 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 1 & 1 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 1 \\
 \hline
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{cccc} v_{1a} & v_{1b} & v_{2a} & v_{2b} \\ \hline 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ \hline \end{array}} \right\} d = 4$$

Der Entartungsgrad des Kombinationsniveaus ist also 4.



Wenn die Moden 1 und 2 identisch sind, müssen wir die Quantenzahlen addieren und es ergibt sich

$$\begin{array}{cc}
 \underline{v_a} & \underline{v_b} \\
 2 & 0 \\
 1 & 1 \\
 1 & 1 \\
 0 & 2 \\
 \hline
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{cc} \underline{v_a} & \underline{v_b} \\ 2 & 0 \\ 1 & 1 \\ 1 & 1 \\ 0 & 2 \\ \hline \end{array}} \right\} \text{ identisch} \left. \vphantom{\begin{array}{cc} \underline{v_a} & \underline{v_b} \\ 2 & 0 \\ 1 & 1 \\ 1 & 1 \\ 0 & 2 \\ \hline \end{array}} \right\} d = 3$$

Der Entartungsgrad des Oberschwingungsniveau ist also 3.

Wir betrachten nun den ersten Oberschwingungszustand der  $E$ -Mode,  $v = 2$ , mit den 3 entarteten Zuständen  $\Psi_{20}, \Psi_{11}, \Psi_{02}$ .

Es ist

$$\begin{aligned}
 \Psi_{20} &\sim \Psi_{00} \mathcal{H}_2(\xi_a) \\
 \Psi_{11} &\sim \Psi_{00} \mathcal{H}_1(\xi_a) \mathcal{H}_1(\xi_b) \\
 \Psi_{02} &\sim \Psi_{00} \mathcal{H}_2(\xi_b)
 \end{aligned}$$

Mit

$$\mathcal{H}_1(\xi) = \xi, \mathcal{H}_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

$$\begin{aligned}
 \Psi_{20} &\sim \Psi_{00}(4\xi_a^2 - 2) \\
 \Psi_{11} &\sim \Psi_{00}\xi_a\xi_b \\
 \Psi_{02} &\sim \Psi_{00}(4\xi_b^2 - 2)
 \end{aligned}$$

Unter der Symmetrieoperation  $\hat{R}$  transformieren sich die Normalkoordinaten  $\xi_a, \xi_b$  gemäß

$$\begin{aligned}
 \xi_a &\xrightarrow{\hat{R}} \Gamma_{aa}\xi_a + \Gamma_{ab}\xi_b \\
 \xi_b &\xrightarrow{\hat{R}} \Gamma_{ba}\xi_a + \Gamma_{bb}\xi_b
 \end{aligned}$$

wobei  $\Gamma_{ij} \equiv \Gamma_{ij}(\hat{R})$  die Darstellungsmatrix der Operation  $\hat{R}$  ist.

Wir kennen normalerweise nicht die  $\Gamma_{ab}(\hat{R})$ , sondern nur die Charaktere  $\mathcal{X}(\hat{R})$ .

Wie wenden daher hier einen Beweis-Trick an. Für ein gegebenes  $\hat{R}$  können wir  $\Gamma(\hat{R})$  immer durch eine unitäre Transformation diagonalisieren, das entspricht einer Linearkombination der  $\xi_a, \xi_b$ . Der Charakter  $\mathcal{X}(\hat{R})$  ist davon unabhängig. In einer so gewählten Darstellung ist

$$\begin{aligned} \xi_a &\xrightarrow{\hat{R}} \Gamma_{aa}\xi_a \\ \xi_b &\xrightarrow{\hat{R}} \Gamma_{bb}\xi_b \end{aligned} \quad (\text{für ein bestimmtes } \hat{R})$$

Zweimalige Anwendung von  $\hat{R}$  liefert:

$$\begin{aligned} \xi_a &\xrightarrow{\hat{R}^2} \Gamma_{aa}^2\xi_a \\ \xi_b &\xrightarrow{\hat{R}^2} \Gamma_{bb}^2\xi_b \end{aligned}$$

Nach Definition ist:

$$\begin{aligned} \Gamma_{aa} + \Gamma_{bb} &= \mathcal{X}(\hat{R}) \\ \Gamma_{aa}^2 + \Gamma_{bb}^2 &= \mathcal{X}(\hat{R}^2) \end{aligned}$$

Damit können wir nun das Transformationsverhalten der Wellenfunktionen  $\Psi_{20}, \Psi_{11}, \Psi_{02}$  diskutieren. Es genügt, die jeweils größte Potenz in  $\xi$  zu betrachten, da sich alle Terme einer Linearkombination gleich transformieren müssen.

Es ist

$$\begin{aligned} \xi_a^2 &\xrightarrow{\hat{R}} \Gamma_{aa}^2\xi_a^2 \\ \xi_a\xi_b &\xrightarrow{\hat{R}} \Gamma_{aa}\Gamma_{bb}\xi_a\xi_b \\ \xi_b^2 &\xrightarrow{\hat{R}} \Gamma_{bb}^2\xi_b^2 \end{aligned}$$

und damit

$$\begin{aligned}\Psi_{20} &\xrightarrow{\hat{R}} \Gamma_{aa}^2 \Psi_{20} \\ \Psi_{11} &\xrightarrow{\hat{R}} \Gamma_{aa} \Gamma_{bb} \Psi_{11} \\ \Psi_{02} &\xrightarrow{\hat{R}} \Gamma_{bb}^2 \Psi_{02}\end{aligned}$$

Die 3 Wellenfunktionen, die zum 1. Oberschwingungszustand  $v = 2$  gehören, bilden eine Darstellung. Bezeichnen wir die Charaktere dieser Darstellung mit  $\mathcal{X}_2(\hat{R})$ , so ergibt sich

$$\mathcal{X}_2(\hat{R}) = \Gamma_{aa}^2 + \Gamma_{aa} \Gamma_{bb} + \Gamma_{bb}^2$$

Um ein allgemeines Ergebnis zu erhalten, wollen wir nun die Charaktere  $\mathcal{X}_2(\hat{R})$  durch die Charaktere  $\mathcal{X}(\hat{R})^2$  und  $\mathcal{X}_2(\hat{R}^2)$  ausdrücken. Wir bilden

$$\begin{aligned}\mathcal{X}(\hat{R})^2 + \mathcal{X}(\hat{R}^2) &= (\Gamma_{aa} + \Gamma_{bb})^2 + \Gamma_{aa}^2 + \Gamma_{bb}^2 \\ &= 2\Gamma_{aa}^2 + 2\Gamma_{bb}^2 + 2\Gamma_{aa} \Gamma_{bb}\end{aligned}$$

Durch Vergleich folgt das wichtige Ergebnis

$$\boxed{\mathcal{X}(\hat{R}) = \frac{1}{2} \{ \mathcal{X}(\hat{R})^2 + \mathcal{X}(\hat{R}^2) \}.} \quad (3)$$

Wenn wir allgemeiner den Oberschwingungszustand mit  $v$  Quanten einer 2-dimensionalen Mode betrachten, ergibt sich

$$\boxed{\mathcal{X}_v(\hat{R}) = \frac{1}{2} \{ \mathcal{X}(\hat{R}) \mathcal{X}_{v-1}(\hat{R}) + \mathcal{X}(\hat{R}^v) \}} \quad (4)$$

Damit können wir die Charaktertafel  $\mathcal{X}_v(\hat{R})$  aus den Charakteren  $\mathcal{X}(\hat{R})$  der Darstellung der Normalkoordinate selbst berechnen. Im allgemeinen wird die Darstellung der Oberschwingung reduzibel sein.

Beispiel:

$v = 2, 3, 4$ -Obertöne der  $E$ -Mode in  $\text{CH}_4$ :

Wir bilden zunächst die Potenzen der Operationen von  $T_d$  bis  $\hat{R}^4$

$T_d$					
$\hat{R}$	$E$	$C_3$	$C_2$	$S_4$	$\sigma_d$
$\hat{R}^2$	$E$	$C_3^2$	$E$	$C_2$	$E$
$\hat{R}^3$	$E$	$E$	$C_2$	$S_4^3$	$\sigma_d$
$\hat{R}^4$	$E$	$C_3$	$E$	$E$	$E$

Mit der Charaktertafel von  $T_d$  ergibt sich

$T_d$	$E$	$C_3$	$C_2$	$S_4$	$\sigma_d$
$E : \mathcal{X}(\hat{R})$	2	-1	2	0	0
$\mathcal{X}(\hat{R}^2)$	2	-1	2	2	2
$\mathcal{X}(\hat{R}^3)$	2	2	2	0	0
$\mathcal{X}(\hat{R}^4)$	2	-1	2	2	2

Mit Formeln (1) und (2)

	$E$	$C_3$	$C_2$	$S_4$	$\sigma_d$
$\mathcal{X}_2(\hat{R})$	3	0	3	1	1
$\mathcal{X}_3(\hat{R})$	4	1	4	0	0
$\mathcal{X}_4(\hat{R})$	5	-1	5	1	1

Mit der Charaktertafel von  $T_d$  ergibt sich die Reduktion:

$$\Gamma_2 = A_1 + E$$

$$\Gamma_3 = A_1 + A_2 + E$$

$$\Gamma_4 = A_1 + 2E$$

Dabei bezeichnet  $\Gamma_v$  die Darstellung, nach der sich der entsprechende Oberschwingungszustand transformiert.

Interpretation:

Der erste Oberschwingungszustand,  $v = 2$ , transformiert sich nach der dreidimensionalen Darstellung  $\Gamma_2$ , die reduzibel ist. Die irreduziblen Darstellungen sind  $A_1$  und  $E$ . Die dreidimensionale Entartung ist eine Konsequenz des harmonischen Oszillator-Modells. Bei Berücksichtigung beliebiger Anharmonizitäten spaltet der 3-fach entartete Zustand auf in einen einfach und eine 2-fach entarteten Zustand. Er kann aber keinesfalls weiter aufspalten, da  $E$  eine irreduzible Darstellung ist. Entsprechendes gilt für  $\Gamma_3$  und  $\Gamma_4$ .

Bemerkung:

Für die Darstellung der Oberschwingungszustände schreibt man auch (symmetrisiertes Produkt bzw. Potenz)

$$\Gamma_2 = (E)^2, \quad \Gamma_3 = (E)^3, \quad \Gamma_4 = (E)^4, \quad \text{usw.}$$

Es ist wichtig zu beachten, daß

$$(E)^2 \neq E \times E$$

In der  $T_d$ -Gruppe ist

$$E \times E = A_1 + A_2 + E$$

$$(E)^2 = A_1 + E$$

Das direkte Produkt  $E \times E$  ist die Darstellung des Kombinationsniveaus zweier verschiedener  $E$ -Schwingungen. Es ist eine 4-dimensionale Darstellung.  $(E)^2$  ist die Darstellung des Oberschwingungszustands einer  $E$ -Mode und ist eine 3-dimensionale Darstellung (siehe die eingangs diskutierten Entartungsgrade der Zustände).

### (E) Symmetrie eines allgemeinen Schwingungszustands

Es ist klar, daß wir mir den Ergebnissen der vorangegangenen Abschnitte die Symmetrie eines beliebigen Schwingungszustands bestimmen können.

Beispiel: Methan:

Wir betrachten folgenden Zustand

$$A_1 : v = 2$$

$$E : v = 2$$

$$T_2^{(1)} : v = 1$$

$$T_2^{(2)} : v = 0$$

Da  $v = 2$  der  $E$ -Mode 3-fach entartet ist und  $v = 1$  der  $T_2$ -Mode ebenfalls 3-fach, ist dieser Zustand 9-fach entartet.

Die Darstellung, nach der sich dieser Zustand transformiert, ist

$$\Gamma = (A_1)^2 \times (E)^2 \times T_2$$

Es ist:

$$(A_1)^2 = A_1$$

$$(E)^2 = A_1 + E \quad \text{siehe oben}$$

also

$$\Gamma = (A_1) \times (A_1 + E) \times T_2$$

$$= (A_1 + E) \times T_2$$

$$= T_2 + E \times T_2$$

Die Charaktertafel liefert sofort

$$E \times T_2 = T_1 + T_2$$

Damit

$$\Gamma = T_1 + 2T_2$$

Unter dem Einfluß anharmonischer Wechselwirkungen kann der 9-fach entartete Zustand in 3 3-fach entartete Zustände aufspalten. Er kann aber nicht weiter aufspalten, da  $T_1$  und  $T_2$  irreduzible Darstellungen sind.

### 3 Auswahlregeln in IR- und Raman-Spektroskopie

#### (A) Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie beruht auf der Absorption von Licht durch Übergänge zwischen Schwingungsenergieniveaus des Moleküls. Übergänge zwischen Rotationsniveaus finden im Mikrowellenbereich statt. Übergänge zwischen elektronischen Zuständen im optischen und UV-Bereich.

Sei  $\mathcal{H}_0$  der Hamiltonoperator des freien Moleküls. Wir legen von außen ein elektromagnetisches Feld an. Die Wechselwirkungen des Moleküls mit dem Feld werden durch den Operator  $\mathcal{H}_1$  beschrieben. Zeitabhängige Störungstheorie liefert für die Intensität (d.h. Wahrscheinlichkeit) eines Überganges zwischen stationären Zuständen von  $\mathcal{H}_0$

$$I_{FI} \sim |\langle \Psi_F | \mathcal{H}_1 | \Psi_I \rangle|^2 \quad \begin{array}{l} I = \text{initial} \\ F = \text{final} \end{array}$$

wobei

$$\mathcal{H}_0 | \Psi_I \rangle = E_I | \Psi_I \rangle, \quad \mathcal{H}_0 | \Psi_F \rangle = E_F | \Psi_F \rangle$$

Die Wechselwirkungsenergie des Systems mit dem äußeren Feld ist gegeben durch (in Dipolnäherung)

$$\mathcal{H}_1 \sim \sum_i q_i (\vec{A} \cdot \vec{r}_i)$$

Dabei läuft die Summe über alle Teilchen (Elektronen und Kerne),  $q_i$  sind die Ladungen und  $\vec{r}_i$  die Orte der Teilchen.  $\vec{A}$  ist der Polarisationsvektor, d.h. ein Einheitsvektor in Richtung des Vektorpotentials  $\vec{A}$ .

Da wir nicht an der Elektronenbewegung und an elektronischen Übergängen interessiert sind, können wir in Born-Oppenheimer-Näherung schreiben

$$\mathcal{H}_1 \sim \sum_{j=1}^N \tilde{q}_j (\vec{A} \cdot \vec{R}_j)$$

Dabei sind  $\tilde{q}_j$  "effektive Ladungen" der Atome. Andererseits ist

$$\sum_j \tilde{q}_j \vec{R}_j = \vec{\mu}$$

gleich dem Dipolmoment  $\vec{\mu}$  des Moleküls.

Damit ist schließlich

$$\mathcal{H}_1 \sim \vec{A} \cdot \vec{\mu}$$

und

$$I_{v'v} \sim | \langle \Psi_{v'} | \vec{A} \cdot \vec{\mu} | \Psi_v \rangle |^2 \quad (1)$$

Dabei sind  $\Psi_{v'}$  und  $\Psi_v$  die Schwingungswellenfunktionen der Zustände, zwischen denen der Übergang stattfindet.

Bemerkung:

$\mathcal{H}_1$  braucht sich nicht nach der totalsymmetrischen Darstellung der Symmetriegruppe des Moleküls zu transformieren, da er die Wechselwirkungen mit einem externen Feld beschreibt.

Das Dipolmoment  $\vec{\mu}$  ist eine Funktion der Normalkoordinaten des Moleküls. Wir können  $\vec{\mu}(\mathbf{Q})$  entwickeln

$$\vec{\mu}(\mathbf{Q}) = \vec{\mu}(0) + \sum_{i=1}^M \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \dots \quad (2)$$



Wenn wir den ersten Term in (1) einsetzen, so ist

$$\langle \Psi_{v'} | \vec{A} \cdot \vec{\mu}(0) | \Psi_v \rangle \sim \delta_{vv'}$$

wegen der Orthogonalität der Oszillatorfunktionen. Die Wechselwirkungen des permanenten Dipolmoments  $\vec{\mu}(0)$  mit dem äußeren Feld führt also nicht zu Übergängen zwischen Schwingungsniveaus.

Der zweite Term der Entwicklung (2) liefert

$$I_{\mathbf{v}'\mathbf{v}} \sim \left| \sum_{i=1}^M \vec{A} \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_0 \langle \Psi_{\mathbf{v}'} | Q_i | \Psi_{\mathbf{v}} \rangle \right|^2$$

Dabei stehen  $\mathbf{v}'$  und  $\mathbf{v}$  kollektiv für die  $M$  Quantenzahlen des End- und Anfangszustands

$$\mathbf{v} = v_1 \dots v_M ; \mathbf{v}' = v'_1 \dots v'_M$$

Sei  $\Psi_{\mathbf{v}} = \Psi_{\mathbf{0}} = \Psi_{0\dots 0}$  der Schwingungsgrundzustand. Es ist

$$Q_i \Psi_{0\dots 0} \sim \Psi_{0\dots 1\dots 0}$$

$\uparrow$   
 $i$  - te Mode

da ja  $\mathcal{H}(Q_i) = Q_i$  ist. Also ist

$$\langle \Psi_{\mathbf{v}'} | Q_i | \Psi_{\mathbf{0}} \rangle \sim \delta_{v'_i, 1}$$

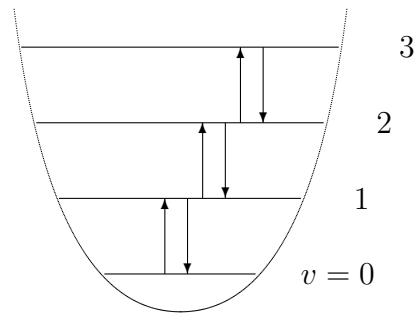
Übergänge können also nur in die Grundschwingungszustände geschehen, oder, anders ausgedrückt, die Schwingungsquantenzahl jeder Mode kann sich nur um 1 ändern. Man kann leicht zeigen, daß dies auch für beliebigen Anfangszustand  $\Psi_{\mathbf{v}} \neq \Psi_{\mathbf{0}}$  gilt.

Wir haben damit die "Auswahlregel" für Infrarotübergänge

$$\boxed{v'_i = v_i \pm 1} \tag{3}$$

für jede Mode  $i = 1 \dots M$ .

( $v' = v + 1$  bedeutet Absorption des Photons,  $v' = v - 1$  bedeutet Emission eines Photons.)



(Nur Übergänge zwischen benachbarten Niveaus)

Bemerkung:

Bei der Herleitung der "Auswahlregel" haben wir die Entwicklung (2) nach dem linearen Glied abgebrochen und Eigenschaften der harmonischen Oszillatorfunktionen benutzt. Die "Auswahlregel" beruht auf diesen Näherungen. Durch höhere Ableitungen von  $\vec{\mu}$  und durch anharmonische Terme im Potential können auch Übergänge mit  $\Delta v > 1$  Intensität bekommen. Man spricht hier manchmal von "mechanischer" (Schwingung) und "elektrischer" ( $\vec{\mu}(\mathbf{Q})$ ) Anharmonizität. In der Regel sind Übergänge mit  $\Delta v > 1$  sehr schwach im Vergleich zu  $\Delta v = 1$  - Übergängen. Dennoch ist (3) eine näherungsweise Regel und sollte nicht verwechselt werden mit exakten Auswahlregeln, die aus Symmetrieeigenschaften folgen.

### Symmetrie-Auswahlregeln für Infrarot-Spektren

Sei  $\Psi_0$  der Schwingungsgrundzustand und  $\Psi_{v'}$  ein beliebiger angeregter Schwingungszustand, der sich nach der  $l$ -ten irreduziblen Darstellung transformiert. Dann ist für das Integral

$$\int \Psi_{v'b}\mu_a \Psi_0 d\mathbf{Q} \xrightarrow{\hat{R}} \sum_{a'b'} \Gamma_{bb'}^{(l)}(\hat{R})^* \Gamma_{aa'}^{(k)}(\hat{R}) \int \Psi_{v'b'}\mu_{a'} \Psi_0 d\mathbf{Q}$$

Dabei sind  $a, b$  die Indizes der Komponenten von  $\Psi_v$  und  $\vec{\mu}$ .  $k$  ist die Darstellung, nach der sich eine oder mehrere Komponenten von  $\vec{\mu}$  transformieren. Diese Gleichung gilt für jede Operation  $R$  der Gruppe. Wenn wir über alle  $\hat{R}$  summieren und durch die Ordnung

$h$  dividieren, haben wir

$$\int \Psi_{v'b}^* \mu_a \Psi_0 d\mathbf{Q} = \frac{1}{h} \sum_{a'b'} \sum_R \Gamma_{bb'}^{(l)}(\hat{R})^* \Gamma_{aa'}^{(k)}(\hat{R}) \int \Psi_{v'b'}^* \mu_a \Psi_0 d\mathbf{Q}$$

Nun ist nach dem Orthogonalitätstheorem

$$\frac{1}{h} \sum_R \Gamma_{bb'}^{(l)}(\hat{R})^* \Gamma_{aa'}^{(k)}(\hat{R}) \sim \delta_{kl} \delta_{ab} \delta_{a'b'}$$

D.h., die Summe über  $\hat{R}$  auf der rechten Seite ergibt null, wenn  $k \neq l$ . Also haben wir

Ein Infrarot-Übergang vom Grundzustand in den Zustand  $\Psi_{v'}$  ist nur möglich, wenn eine oder mehrere Komponenten von  $\vec{\mu}$  und  $\Psi_{v'}$  sich nach derselben irreduziblen Darstellung transformieren.

Eine äquivalente Aussage ist die folgende:

Ein Infrarot-Übergang  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_{v'}$  ist nur möglich, wenn

$$\Gamma_{v'} \times \Gamma_{\mu} \supset \Gamma_A,$$

d.h. wenn das direkte Produkt der Darstellungen von  $\Psi_{v'}$  und  $\vec{\mu}$  die totalsymmetrische Darstellung  $\Gamma_A$  enthält.

Wenn der Anfangszustand nicht  $\Psi_0$  ist, sondern ein beliebiger Schwingungszustand  $\Psi_v$ , so ist die offensichtliche Verallgemeinerung der Auswahlregel:

Ein Infrarot-Übergang  $\Psi_v \rightarrow \Psi_{v'}$  ist nur möglich, wenn

$$\Gamma_v \times \Gamma_{v'} \times \Gamma_{\mu} \subset \Gamma_A$$

Transformationsverhalten des Dipolmoments:

$$\begin{aligned} \mu_x &= \sum_{i=1}^N \tilde{q}_i X_i \\ \mu_y &= \sum_i \tilde{q}_i Y_i \\ \mu_z &= \sum_i \tilde{q}_i Z_i \end{aligned}$$

Die Komponenten des Dipolmoment-Vektors transformieren sich wie die Koordinaten  $x, y, z$ .

Beispiel:  $\text{CH}_4(T_d)$

1) Übergang vom Grundzustand zu  $v = 3$  der  $E$ -Schwingung:

Wir hatten

$$\Gamma_3 \equiv (E)^3 = A_1 + A_2 + E$$

Aus der Charaktertafel von  $T_d$ :

$$\Gamma_\mu = T_2$$

Also ist der Übergang verboten, da  $T_2$  nicht in  $(E)^3$  enthalten ist. Wir können auch bilden

$$\begin{aligned} \Gamma_3 \times \Gamma_\mu &= (A_1 + A_2 + E) \times T_2 \\ &= T_2 + \underbrace{A_2 \times T_2}_{T_1} + \underbrace{E \times T_2}_{T_1+T_2} \\ &= 2T_1 + 2T_2 \end{aligned}$$

Das direkte Produkt enthält nicht die totalsymmetrische Darstellung, also ist der Übergang verboten.

2) Übergang von  $v = 1$  der  $T_2$ -Schwingung zu  $v = 2$  der  $E$ -Schwingung:

$$\Gamma_2 \equiv (E)^2 = A_1 + E$$

Wir bilden:

$$\begin{aligned} \Gamma_{v'} \times \Gamma_v \times \Gamma_\mu &= (A_1 + E) \times T_2 \times T_2 \\ &= T_2 \times T_2 + E \times T_2 \times T_2 \\ T_2 \times T_2 &= A_1 + E + T_1 + T_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E \times T_2 \times T_2 &= E \times (A_1 + E + T_1 + T_2) \\
&= E + \underbrace{E \times E}_{A_1 + A_2 + E} + \underbrace{E \times T_1}_{T_1 + T_2} + \underbrace{E \times T_2}_{T_1 + T_2} \\
&= A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_2
\end{aligned}$$

$$\Gamma_{v'} \times \Gamma_v \times \Gamma_\mu = 2A_1 + A_2 + 3E + 3T_1 + 3T_2$$

Das direkte Produkt enthält die totalsymmetrische Darstellung, der Übergang ist also erlaubt.

Wir hatten eingangs diskutiert, daß Übergänge mit  $\Delta v > 1$  in der Regel viel weniger intensiv sein werden als Übergänge mit  $\Delta v = 1$ . Eine besonders einfache Form der Auswahlregel ergibt sich, wenn wir nur Übergänge vom Grundzustand zu Grundschriftungszuständen  $v_i = 1$  betrachten. Diejenigen Schwingungen, für die dieser Übergang symmetrieeerlaubt ist, heißen infrarotaktiv. Da  $\Psi_v$  mit  $v = 1$  sich wie die entsprechende Normalkoordinate transformiert, folgt sofort

Eine Schwingung ist infrarotaktiv, wenn die Normalkoordinate sich nach derselben irreduziblen Darstellung transformiert wie eine oder mehrere der kartesischen Koordinaten  $x, y, z$ .

Damit können wir mit Hilfe der Charaktertafel sofort die infrarotaktiven Moden bestimmen. In  $\text{CH}_4$ , z.B., ist  $\Gamma_\mu = T_2$ , d.h. nur die beiden  $T_2$ -Moden sind infrarotaktiv.

### (B) Ramanspektroskopie

Während die Infrarot-Spektroskopie auf der Absorption bzw. Emission von Lichtquellen beruht, handelt es sich beim Raman-Effekt um einen Streuprozess, nämlich die inelastische (bzw. superelastische) Streuung von Licht. Die elastische Streuung heißt Rayleigh-Streuung.

Eine vollständige Theorie des Raman-Effekts ist ziemlich kompliziert und kann hier nicht gegeben werden. Wir hatten gesehen, daß die Wechselwirkungen des Dipolmoments mit dem elektromagnetischen Feld zur Infrarotabsorption bzw. Emission führt. Dabei ist nicht das permanente Dipolmoment entscheidend, sondern die Ableitung von  $\vec{\mu}$  nach den Normalkoordinaten.

Dem Raman-Effekt liegt ein anderer Mechanismus und damit andere Auswahlregeln zugrunde. Der Mechanismus ist folgender: das Feld der elektromagnetischen Welle polarisiert das Molekül und erzeugt so ein induziertes Dipolmoment. Die Wechselwirkung des Feldes mit diesem induzierten Dipol ist die Ursache des Raman-Effektes. Die entscheidene Größe für die Berechnung von Raman-Intensitäten ist daher die Polarisierbarkeit des Moleküls. Der Polarisierbarkeitstensor  $\alpha$  ist definiert durch

$$\vec{\mu}^{(i)} = \alpha \vec{E}$$

oder explizit

$$\begin{pmatrix} \mu_x^{(i)} \\ \mu_y^{(i)} \\ \mu_z^{(i)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

$\alpha$  ist ein Tensor, da das induzierte Dipolmoment i.a. nicht parallel ist zu der Richtung des äußeren Feldes.

Die Theorie des Raman-Effektes liefert, daß die Intensität des inelastisch oder superelastisch gestreuten Lichts proportional ist zu

$$I_{\mathbf{v}'\mathbf{v}} \sim \left| \int d\mathbf{Q} \Psi_{\mathbf{v}'}^* \alpha_{ij} \Psi_{\mathbf{v}} \right|^2 \quad (1)$$

mit  $i, j = x, y, z$ . Dabei sind  $\Psi_{\mathbf{v}}$  und  $\Psi_{\mathbf{v}'}$  die Wellenfunktionen der Schwingungs-Anfangs und Endzustände. Es ist wiederum der  $\mathbf{Q}$ -abhängige Teil von  $\alpha$ , der zu Übergängen zwi-

schen Schwingungsniveaus führt.

Ausgehend von (1) wollen wir wiederum die Symmetrierauswahlregeln für den Raman-Effekt herleiten. Es folgt sofort:

Ein Raman-Übergang  $\Psi_{\mathbf{v}} \rightarrow \Psi_{\mathbf{v}'}$  ist nur möglich, wenn

$$\Gamma_{\mathbf{v}} \times \Gamma_{\mathbf{v}'} \times \Gamma_{\alpha} \subset \Gamma_A$$

Die Auswahlregel wird wiederum besonders einfach, wenn wir nur Übergänge vom Grundzustand zu Grundschnwingungszuständen betrachten. Wenn dieser Übergang für eine bestimmte Mode symmetrieerlaubt ist, nennen wir diese Mode Raman-aktiv. Es folgt sofort:

Eine Schwingung ist Raman-aktiv, wenn die Normalkoordinate sich nach derselben irreduziblen Darstellung transformiert wie mindestens eine Komponente des Polarisierbarkeitstensors.

Transformationseigenschaften von  $\alpha$ :

Wir wollen zeigen, daß sich  $\alpha$  wie die Produkte von kartesischen Koordinaten transformiert.

Sei  $\hat{R}$  eine beliebige Symmetrieoperation. Dann ist

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &\xrightarrow{\hat{R}} \vec{\mu}' = \Gamma(\hat{R})\vec{\mu} \\ \vec{E} &\xrightarrow{\hat{R}} \vec{E}' = \Gamma(\hat{R})\vec{E} \end{aligned}$$

$\Gamma(R)$  ist die Transformationsmatrix,  $\vec{\mu}$  und  $\vec{E}$  transformieren sich gleich. Der transformierte Tensor  $\alpha'$  ist definiert durch

$$\vec{\mu}' = \alpha' \vec{E}'$$

also

$$\Gamma(R)\vec{\mu} = \alpha' \Gamma(R)\vec{E}$$

Da  $\mathbf{\Gamma}$  orthogonale Matrix

$$\vec{\mu} = \mathbf{\Gamma}(R)^\top \alpha' \mathbf{\Gamma}(R) \vec{E}$$

Also

$$\alpha = \mathbf{\Gamma}^\top \alpha' \mathbf{\Gamma}$$

$$\alpha' = \mathbf{\Gamma} \alpha \mathbf{\Gamma}^\top$$

Betrachten wir andererseits, das dyadische Produkt

$$\vec{r} \vec{r}^\top = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} (x, y, z) = \begin{pmatrix} xx & xy & xz \\ yx & yy & yz \\ zx & zy & zz \end{pmatrix}$$

Es folgt

$$\begin{aligned} \vec{r} \vec{r}^\top &\xrightarrow{\hat{R}} \vec{r}' \vec{r}'^\top \\ \vec{r}' &= \mathbf{\Gamma}(\hat{R}) \vec{r}, \vec{r}'^\top = \vec{r}^\top \mathbf{\Gamma}(\hat{R})^\top \\ \vec{r} \vec{r}^\top &\xrightarrow{\hat{R}} \mathbf{\Gamma} \vec{r} \vec{r}^\top \mathbf{\Gamma}^\top \end{aligned}$$

D.h., der Polarisierbarkeitstensor  $\alpha$  transformiert sich wie das dyadische Produkt des kartesischen Koordinatenvektors.

Die Transformationseigenschaften des Produkte  $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$  sind in der Charaktertafel aufgeführt. Damit können wir mit Hilfe der Charaktertafel sofort die Raman-Auswahlregeln angeben.

Beispiel  $\text{CH}_4$ :

Raman-aktiv sind  $A_1, E$  und die beiden  $T_2$ -Moden. Letztere sind also sowohl infrarot- wie Raman-aktiv.

Aus dem bisher Gesagten folgt sofort die bekannte Ausschlussregel:



In einem Molekül mit Inversionssymmetrie kann keine Schwingung gleichzeitig infrarot- und Raman-aktiv sein.

Diese Regel folgt sofort daraus, daß  $x, y, z$  unter Inversion das Vorzeichen wechseln, während alle Produkte  $x^2, xy, \dots$  in sich übergehen. Also müssen sie zu verschiedenen Darstellungen gehören.

Teil V

# Der Fermi-Resonanz-Effekt

Wir haben uns bisher durchwegs auf die harmonische Näherung beschränkt. Diese Näherung ist in der Regel eine gute Näherung für die niedrigsten Schwingungszustände, denn diese entsprechen klassisch Schwingungen mit kleiner Amplitude. Je stärker die Schwingungsanregung wird (d.h. je größer die Amplitude bzw. je höher die Schwingungsquantenzahl) umso schlechter wird die harmonische Näherung. Während eindimensional (d.h. für zweiatomige Moleküle) die Berechnung von Energieniveaus und Schwingungswellenfunktionen für beliebige anharmonische Potentiale kein prinzipielles Problem ist, wird die Situation für vielatomige Moleküle sehr schnell hoffnungslos kompliziert. Die Schwierigkeit liegt weniger in der Anharmonizität der einzelnen Moden, als vielmehr in der Kopplung der Moden durch anharmonische Terme im Potential, z. B.  $\lambda_{ij}Q_iQ_j^2$  usw. Nur in harmonischer Näherung gibt es unabhängige Normalschwingungen.

Da man vieldimensionale Schrödingergleichungen nur mit großem Rechenaufwand lösen kann, ist man bei vielatomigen Molekülen weitgehend auf die harmonische Näherung angewiesen. Es ist jedoch wichtig, ein qualitatives Verständnis der anharmonischen Effekte zu bekommen.

Wir hatten bereits in Teil IV gesehen, daß Obertöne und Kombinationsniveaus entarteter Moden in harmonischer Näherung oft hochgradig entartet sind. Diese Entartung wird teilweise aufgehoben, wenn Anharmonizität berücksichtigt wird. Die Gruppentheorie ist ein außerordentlich wichtiges Hilfsmittel, um diese Aufspaltungen vorherzusagen. Wir brauchen dabei die genaue Form der Anharmonizität gar nicht zu kennen. Durch Zerlegung der reduziblen Darstellung eines Obertonzustands nach irreduziblen Darstellungen wissen wir, welche Zustände prinzipiell nicht aufspalten können. Wenn die Aufspaltung symmetrieeerlaubt ist, wird es immer irgendwelche Terme im Potential geben die eine – wenn auch kleine – Aufspaltung bewirken.

Wir wollen uns hier einem eng verwandten Effekt zuwenden, nämlich der Wechselwirkung beinahe entarteter harmonischer Zustände durch anharmonische Terme im Potential. Dieser Effekt heißt Fermi-Resonanz.

Wir betrachten 3 harmonische Schwingungen mit den Frequenzen  $w_1, w_2, w_3$ . Zufälligerweise gelte

$$w_1 + w_2 \approx w_3 .$$

D.h., der Kombinationszustand  $\Psi_{110}$  ist beinahe entartet mit dem Grundschwingungszustand  $\Psi_{001}$ .

$\Psi_{110}$  und  $\Psi_{001}$  sind Eigenzustände des harmonischen Hamiltonoperators  $\mathcal{H}_0$ . Den vollständigen Schwingungs-Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  können wir schreiben

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + W$$

wobei  $W$  nach Definition die anharmonischen Korrekturen beschreibt, also Terme dritter und höherer Ordnung in den Normalkoordinaten enthält.

Wir suchen die Eigenfunktionen des vollständigen Hamiltonoperators

$$\mathcal{H}\tilde{\Psi} = E\tilde{\Psi}$$

Um  $\tilde{\Psi}$  zu bestimmen, entwickeln wir  $\tilde{\Psi}$  nach den harmonischen Eigenfunktionen. Da wir nur an den nahe benachbarten Zuständen (110) und (001) interessiert sind, können wir näherungsweise schreiben

$$\tilde{\Psi} = \alpha\Psi_{110} + \beta\Psi_{001}$$

Einsetzen liefert

$$\alpha\mathcal{H}\Psi_{110} + \beta\mathcal{H}\Psi_{001} = \alpha E\Psi_{110} + \beta E\Psi_{001}$$

Wir multiplizieren von links mit  $\Psi_{110}^*$  bzw.  $\Psi_{001}^*$  und integrieren über  $Q_1, Q_2, Q_3$ . Es ist

$$\begin{aligned}\int \Psi_{110}^* \mathcal{H} \Psi_{110} d^3 Q &= w_1 + w_2 + \int \Psi_{110}^* W \Psi_{110} d^3 Q \\ \int \Psi_{001}^* \mathcal{H} \Psi_{001} d^3 Q &= w_3 + \int \Psi_{001}^* W \Psi_{001} d^3 Q \\ \int \Psi_{110}^* \mathcal{H} \Psi_{001} d^3 Q &= \int \Psi_{110}^* W \Psi_{001} d^3 Q \equiv \Delta\end{aligned}$$

Wir wollen annehmen, daß  $W$  eine kleine Korrektur darstellt. Dann können wir in den Diagonalelementen von  $\mathcal{H}$  die Korrektur durch  $W$  vernachlässigen und wir erhalten

$$\begin{aligned}(w_1 + w_2)\alpha + \Delta\beta &= \alpha E \\ \Delta\alpha + w_3\beta &= \beta E\end{aligned}$$

wegen der Orthogonalität der Oszillatorfunktionen. Dies ist gerade ein Eigenwertproblem

$$\mathbf{A}\mathbf{x} = E\mathbf{x}$$

mit

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} w_1 + w_2 & \Delta \\ \Delta & w_3 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{x} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

Der Eigenwert  $E$  ergibt sich aus

$$\begin{vmatrix} w_1 + w_2 - E & \Delta \\ \Delta & w_3 - E \end{vmatrix} = 0$$

Dies liefert eine quadratische Gleichung für den Eigenwert. Wir wollen der Einfachheit halber annehmen, daß

$$w_1 + w_2 = w_3 = E_0$$

d.h. die harmonischen Energieniveaus seien zufällig entartet (genauer:  $|w_1 + w_2 - w_3| \ll \Delta$ ).

Dann ist

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & \Delta \\ \Delta & E_0 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(E_0 - E)^2 - \Delta^2 = 0$$

$$E_0 - E = \pm \Delta$$

$$E_{1,2} = E_0 \pm \Delta \quad (1)$$

Aus dem ursprünglichen entarteten Energieniveau  $E_0$  ergeben sich zwei nichtentartete Energieniveaus mit

$$E_2 - E_1 = 2\Delta$$

Das nichtdiagonale Matrixelement von  $W$  bestimmt also die Größe der Aufspaltung.

Wir bestimmen noch die Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$ :

Eigenwert  $E_1 = E_0 - \Delta$ :

$$\begin{aligned} (E_0 - E_1)\alpha + \Delta\beta &= 0 \\ \Leftrightarrow \Delta\alpha + \Delta\beta &= 0 \quad \Leftrightarrow \alpha = -\beta = \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Eigenwert  $E_2 = E_0 + \Delta$

$$\begin{aligned} (E_0 - E_2)\alpha + \Delta\beta &= 0 \\ -\Delta\alpha + \Delta\beta &= 0 \quad \Leftrightarrow \alpha = \beta = \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{110} - \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{001} \\ \tilde{\Psi}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{110} + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{001} \end{aligned} \quad (2)$$

Interpretation: Das zufällig entartete harmonische Energieniveau  $E_0 = w_1 + w_2 = w_3$  spaltet auf in 2 Energieniveaus  $E_1 = E_0 - \Delta$  und  $E_2 = E_0 + \Delta$ . Die neuen Wellenfunktionen  $\tilde{\Psi}_1$  und  $\tilde{\Psi}_2$  sind Linearkombinationen der ursprünglichen harmonischen Wellenfunktion; in unserem Spezialfall tritt maximale Mischung ein, d.h.  $|\alpha| = |\beta|$ .

Die Aufspaltung  $2\Delta$  bedeutet eine Störung der harmonischen Energieniveaus. Die tatsächlich beobachteten Energieniveaus stimmen im Fall der Fermi-Resonanz nicht mit den harmonisch berechneten Energieniveaus überein. Man kann sich leicht überlegen, daß die Störung umso geringer wird (bei gegebener Anharmonizität  $W$ ) je größer die Differenz zwischen  $w_1 + w_2$  und  $w_3$ . Wenn  $W$  genügend schwach ist, erfahren nur sehr dicht liegende harmonische Zustände eine Störung.

Ein zweiter wichtiger Effekt betrifft die Intensitäten. Angenommen  $Q_1, Q_2, Q_3$  seien alle infrarot-aktiv. Der Übergang  $\Psi_{000} \rightarrow \Psi_{110}$  wird demnach viel weniger intensiv sein als der Übergang  $\Psi_{000} \rightarrow \Psi_{001}$  wegen der näherungsweisen Auswahlregel  $\Delta v = 1$ . Im Falle der Fermi-Resonanz bestehen die tatsächlichen Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}_1$  und  $\tilde{\Psi}_2$  aber aus einer Mischung von  $\Psi_{110}$  und  $\Psi_{001}$ ; wenn die Mischung maximal ist wie in (2), werden beide Linien etwa gleiche Intensität bekommen.

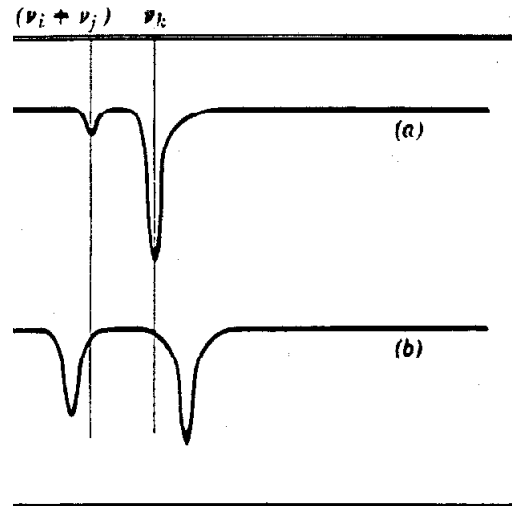


Fig. 10.11. (a) The spectrum expected for the combination,  $(\nu_i + \nu_j)$ , and the fundamental  $\nu_k$ , in the absence of Fermi resonance. (b) The actual spectrum where the two bands have diverged and shared intensity as a result of Fermi resonance

Das Auftreten der Fermi-Resonanz ist beschränkt durch Symmetrierauswahlregeln. Da  $\mathcal{H}$  sich immer totalsymmetrisch transformiert, kann  $\Delta$  nur ungleich null sein, wenn sich  $\Psi_{110}$  und  $\Psi_{001}$  nach derselben irreduziblen Darstellung transformieren. Dies illustriert einmal mehr die Bedeutung der Symmetrieeigenschaften der Schwingungszustände.

Beispiel:  $\text{CO}_2$ :

Am  $\text{CO}_2$  Molekül wurde der Effekt 1931 von Enrico Fermi "entdeckt".  $\text{CO}_2$  hat folgende Grundschnwingungsfrequenzen:

$$w_1 = 667\text{cm}^{-1} \quad (\text{Winkelschnwingung, } \Pi_u)$$

$$w_2 = 1300\text{cm}^{-1} \quad (\text{symmetrische Streckschnwingung, } \Sigma_u^+)$$

$$w_3 = 2350\text{cm}^{-1} \quad (\text{antisymmetrische Streckschnwingung, } \Sigma_u^+)$$

Der Zustand  $(2,0,0)$  hat die Energie  $1334\text{cm}^{-1}$  und ist also beinahe entartet mit  $(0,1,0)$ .

$\Psi_{010}$  hat die Symmetrie  $\Sigma_g^+$ . Wir müssen zunächst die Symmetrie von  $\Psi_{200}$  bestimmen, um zu entscheiden, ob eine Fermi-Resonanz möglich ist.

Charaktertafel von  $D_{\infty h}$ :

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_{\infty}^{\phi}$	$\infty C_2$
$\Sigma_g^+$	1	1	1	1	1	1
$\Sigma_g^-$	1	1	-1	1	1	-1
$\Pi_g$	2	$2\cos\phi$	0	2	$-2\cos\phi$	0
$\Delta_g$	2	$2\cos(2\phi)$	0	2	$2\cos(2\phi)$	0
$\Sigma_u^+$	1	1	1	-1	-1	-1
$\Sigma_u^-$	1	1	-1	-1	-1	1
$\Pi_u$	2	$2\cos\phi$	0	-2	$2\cos\phi$	0
$\Delta_u$	2	$2\cos(2\phi)$	0	-2	$-2\cos(2\phi)$	0
$\hat{R}^2$	$E$	$C_{\infty}^{2\phi}$	$E$	$E$	$C_{\infty}^{2\phi}$	$E$
$\Pi_u : \mathcal{X}(\hat{R})$	2	$2\cos\phi$	0	-2	$2\cos\phi$	0
$\mathcal{X}(\hat{R}^2)$	2	$2\cos(2\phi)$	2	2	$2\cos(2\phi)$	2
$\mathcal{X}_2(\hat{R})$	3	$2\cos^2\phi + \cos(2\phi)$	1	3	$2\cos^2\phi + \cos(2\phi)$	1



Es ist nach Kap. IV:

$$\mathcal{X}_2(\hat{R}) = \frac{1}{2} \{ \mathcal{X}(\hat{R})^2 + \mathcal{X}(\hat{R}^2) \}$$

Um  $\Gamma_2$  auszureduzieren, beachten wir

$$\begin{aligned} \cos(2\phi) &= \cos^2 \phi - \sin^2 \phi \\ 1 &= \cos^2 \phi + \sin^2 \phi \\ \hline 2 \cos^2 \phi &= 1 + \cos(2\phi) \end{aligned}$$

Damit :						
$\mathcal{X}_2(R)$	3	1 + 2 cos(2φ)	1	3	1 + 2 cos(2φ)	1

Man sieht sofort:  $\Gamma_2 = \Sigma_g^+ + \Delta_g$

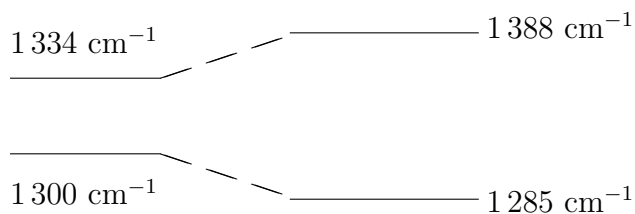
D.h., von dem dreifach entarteten Zustand  $\Psi_{200}$  transformiert sich eine Komponente nach  $\Sigma_g^+$ , die anderen beiden nach  $\Delta_g$ .

Da sich  $\Psi_{010}$  nach  $\Sigma_g^+$  transformiert, ist eine Fermi-Resonanz möglich. Die  $\Sigma_g^+$ -Komponente von  $\Psi_{200}$  kann mit  $\Psi_{010}$  wechselwirken und eine "Aufspaltung" bewirken. Experimentell beobachtet man im Raman-Spektrum von  $\text{CO}_2$  2 Linien bei

$$1\,285 \text{ cm}^{-1}$$

und

$$1\,388 \text{ cm}^{-1}$$



Sie entstehen durch Wechselwirkung der  $1\,300\text{ cm}^{-1}$  und  $1\,334\text{ cm}^{-1}$  ungestörten Zustände, also klare Abstoßung. Der  $\Psi_{200}$ -Zustand wäre normalerweise im Raman-Spektrum nicht zu sehen, da 2-Quantenübergänge viel weniger intensiv sind. Durch die Mischung der Wellenfunktion bei der Fermi-Resonanz "borgt" sich eine Komponente von  $\Psi_{200}$  Intensität von  $\Psi_{010}$ . Dementsprechend ist die zweite ( $\Delta_g$ ) Komponente von  $\Psi_{200}$  nicht im Raman-Spektrum beobachtbar.

Teil VI

Schwingungsstruktur in  
elektronischen Übergängen:  
Franck-Condon-Prinzip

# 1 Allgemeines

Wir haben bisher Übergänge zwischen Schwingungsenergieniveaus innerhalb des elektronischen Grundzustands betrachtet. Wir wollen nun Übergänge zwischen elektronischen Zuständen betrachten, insbesondere Übergänge vom elektronischen Grundzustand in einen angeregten elektronischen Zustand (optische Absorption).

Zeitabhängige Störungstheorie für die Wechselwirkungen zwischen Molekül und elektromagnetischer Strahlung liefert für die Intensität der Absorption bzw. Emission:

"Fermi's Goldene Regel":

$$I(w) \sim \sum_F \left| \int \Psi_F^* \mathcal{H}_1 \Psi_I d\mathbf{r} d\xi \right|^2 \delta(E_F - E_I - \hbar w) \quad (\hbar = 1)$$

$\Psi_I$  und  $\Psi_F$  sind Eigenzustände von  $\mathcal{H}_0$  (molekularer Hamiltonian) vor bzw. nach dem Übergang.

$$\mathcal{H}_1 \sim \sum_{i=1}^n (-e\vec{r}_i) \cdot \vec{\epsilon} = \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon}$$

beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen mit dem elektromagnetischen Feld (Dipolnäherung). Die  $\delta$ -Funktion beschreibt die Energieerhaltung.  $w$  ist die Frequenz des absorbierten oder emittierten Lichts.

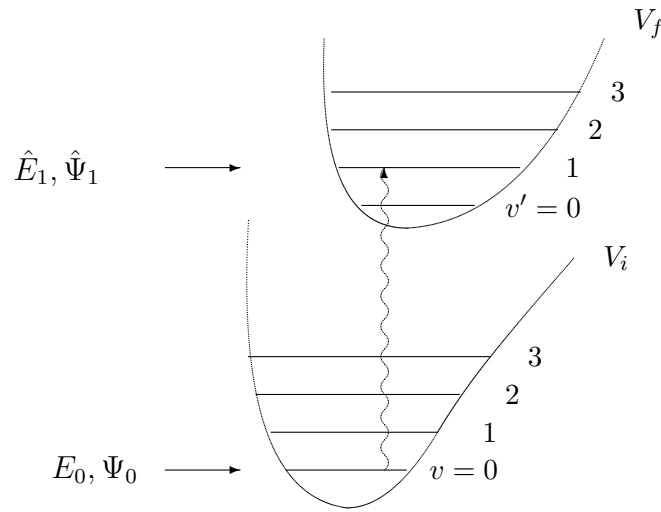
$\Psi_I$  und  $\Psi_F$  beschreiben wir in Born-Oppenheimer-Näherung, d.h. als Produkte

$$\begin{aligned} \Psi_I &= \Phi_i \Psi_{\mathbf{v}} \\ \Psi_F &= \Phi_f \hat{\Psi}_{\mathbf{v}'} \end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned} (T_K + V_i - E_{\mathbf{v}}) \Psi_{\mathbf{v}} &= 0 \\ (T_K + V_f - \hat{E}_{\mathbf{v}'}) \hat{\Psi}_{\mathbf{v}'} &= 0 \end{aligned}$$

$\Psi_{\mathbf{v}}$  und  $\hat{\Psi}_{\mathbf{v}'}$  sind Schwingungswellenfunktionen in verschiedenen elektronischen Zuständen.  
Schematisch eindimensional:



Da die Potentiale verschieden sind, sind die Schwingungsniveaus und Wellenfunktionen verschieden in beiden Potentialtöpfen.

Mit Born-Oppenheimer-Näherung wird

$$\int \Psi_F^* \mathcal{H}_1 \Psi_I d\mathbf{r} d\xi \sim \int \hat{\Psi}_{\mathbf{v}'}^* \left[ \int \Phi_f^*(\mathbf{r}, \xi) (\vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}) \Phi_i(\mathbf{r}, \xi) d\mathbf{r} \right] \Psi_{\mathbf{v}} d\xi$$

Definition:

$$\vec{\mu}_{fi}(\xi) = \int \Phi_f^*(\mathbf{r}, \xi) \vec{\mu} \Phi_i(\mathbf{r}, \xi) d\mathbf{r}$$

heißt das elektronische Übergangsdipolmoment. Es hängt nur über die Born-Oppenheimer elektronischen Wellenfunktionen von den Kernkoordinaten  $\xi$  ab. Damit

$$\int \Phi_F^* \mathcal{H}_1 \Psi_I d\mathbf{r} d\xi \sim \int \hat{\Psi}_{\mathbf{v}'}^* \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}_{fi}(\xi) \Psi_{\mathbf{v}} d\xi$$

Die Condon-Näherung:

$$\vec{\mu}_{fi}(\xi) \approx \vec{\mu}_{fi}(\mathbf{0})$$

Diese Näherung setzt voraus, daß die Born-Oppenheimer elektronischen Wellenfunktionen genügend schwach von  $\xi$  abhängen.  $\xi = 0$  bedeutet hier die Gleichgewichtsgeometrie des Anfangszustands.

In Condon-Näherug:

$$\int \Psi_F^* \mathcal{H}_1 \Psi_I d\mathbf{r} d\xi \sim \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}_{fi}(\mathbf{0}) S_{\mathbf{v}'\mathbf{v}}$$

mit

$$S_{\mathbf{v}'\mathbf{v}} = \int \hat{\Psi}_{\mathbf{v}'}^*(\xi) \Psi_{\mathbf{v}}(\xi) d\xi$$

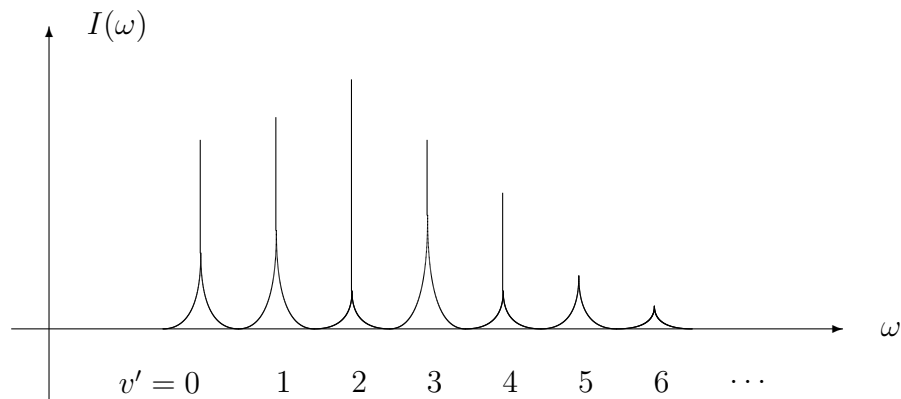
$S_{\mathbf{v}'\mathbf{v}}$  heißt das Franck-Condon-Überlappungsintegral. Das Spektrum wird schließlich

$$I(\omega) \sim |\epsilon \cdot \vec{\mu}_{fi}(\mathbf{0})|^2 \sum_{\mathbf{v}'} |S_{\mathbf{v}'\mathbf{v}}|^2 \delta(\hat{E}_{\mathbf{v}'} - E_{\mathbf{v}} - \hbar\omega)$$

$|S_{\mathbf{v}'\mathbf{v}}|^2$  heißt Franck-Condon-Faktor.

$|S_{\mathbf{v}'\mathbf{v}}|^2$  beschreibt die Intensität eines bestimmten Übergangs vom Zustand  $\mathbf{v} = v_1 \dots v_M$  im elektronischen Anfangszustand zu einem Zustand  $\mathbf{v}' = v'_1 \dots v'_M$  im elektronischen Endzustand. Das elektronische Übergangsmoment erscheint als konstanter Vorfaktor in Condon-Näherung.

Schematisch eindimensional:  $v$  fest, z.B.  $v = 0$ :



In vielen Fällen ist der Anfangszustand der Schwingungsgrundzustand  $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ . Oder es liegt eine Boltzmann-Verteilung über die Anfangszustände vor.

$$n_{\mathbf{v}} \sim e^{-E_{\mathbf{v}}/kT} .$$

Das Absorptions- oder Emissionsspektrum liefert uns Informationen über die Schwingungsenergieniveaus (Position der Peaks) und über die Schwingungswellenfunktionen durch den Franck-Condon-Faktor (Intensität des Peaks). Aus den experimentell beobachteten Intensitäten können wir wichtige Aufschlüsse über die beteiligten elektronischen Potentialflächen erhalten.

## 2 Berechnung des FC-Integrals

Wir wollen die Potentialflächen in harmonischer Näherung beschreiben. Das Potential  $V_i$  des Anfangszustands lautet in dimensionslosen Normalkoordinaten ( $\hbar = 1$ )

$$V_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \omega_i \xi_i^2 = \frac{1}{2} \xi^\top \mathbf{\Omega} \xi$$

Wir schreiben für das Potential des Endzustands

$$V_f = V_i + \Delta$$

und entwickeln  $\Delta(\xi)$  um  $\xi = \mathbf{0}$ :

$$\Delta(\xi) = \Delta(\mathbf{0}) + \sum_{i=1}^M \left( \frac{\partial \Delta}{\partial \xi_i} \right)_0 \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \left( \frac{\partial^2 \Delta}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j + \dots$$

In harmonischer Näherung vernachlässigen wir Terme von dritter und höherer Ordnung.

Mit

$$\kappa_i = \left( \frac{\partial \Delta}{\partial \xi_i} \right)_0, \quad \gamma_{ij} = \left( \frac{\partial^2 \Delta}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0$$

$$\Delta(\xi) = \Delta(\mathbf{0}) + \sum_i \kappa_i \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \gamma_{ij} \xi_i \xi_j$$

Damit wird das Potential  $V_f = V_i + \Delta$

$$V_f(\xi) = V_f(\mathbf{0}) + \sum_i \kappa_i \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\gamma_{ij} + \omega_i \delta_{ij}) \xi_i \xi_j$$

Wir geben wieder zu Matrix-Schreibweise über:

$$\begin{pmatrix} \kappa_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \kappa_M \end{pmatrix} = \kappa ; \begin{pmatrix} \omega_1 + \gamma_{11} & \gamma_{12} & \cdots \\ \gamma_{21} & \omega_2 + \gamma_{22} & \\ \vdots & & \ddots \\ \vdots & & & \omega_M + \gamma_{MM} \end{pmatrix} = \mathbf{\Gamma}$$

Damit

$$V_f(\xi) = V_f(0) + \kappa^\top \xi + \frac{1}{2} \xi^\top \mathbf{\Gamma} \xi \quad (1)$$

Wir haben damit das Potential  $V_f$  in den Normalkoordinaten  $\xi$  des Anfangszustands  $i$  ausgedrückt. Die  $\xi$  sind natürlich nicht Normalkoordinaten für  $V_f$ , da sich  $V_f$  von  $V_i$  unterscheidet. Wir sehen, daß  $V_f$  lineare Terme ( $\xi_i$ ) und gemischte quadratische Terme ( $\xi_i, \xi_j$ ) enthält.

Die Normalkoordinaten von  $V_f$  sind bestimmt durch die Forderung

$$V_f(\hat{\xi}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \hat{\omega}_i \hat{\xi}_i^2 + \text{const.}$$

$$V_f(\hat{\xi}) = \frac{1}{2} \hat{\xi}^\top \hat{\mathbf{\Omega}} \hat{\xi} + \text{const.} \quad (2)$$

Die  $\omega_i$  sind die Normalfrequenzen im elektronischen Endzustand  $f$ .

Aus der Form (1) ist klar, daß wir eine Drehung und Verschiebung der Normalkoordinaten benötigen. Wir setzen an

$$\hat{\xi} = \mathbf{J} \xi + \mathbf{k}$$

$\mathbf{J}$  konstante Matrix

$\mathbf{k}$  konstanter Vektor



Die Matrix  $J$  beschreibt im allgemeinen eine Rotation und Stauchung der Normalkoordinaten von  $V_f$  gegenüber den Normalkoordinaten von  $V_i$ ; dies wird als Duschinsky-Rotation bezeichnet. Falls die Matrix  $\mathbf{J}$  diagonal ist, haben wir nur Frequenzänderungen, aber keine Rotation der Normalkoordinaten. Der Vektor  $\mathbf{k}$  beschreibt eine Verschiebung des Ursprungs der Normalkoordinaten gegenüber  $V_i$ .

Die Transformation von (1) auf (2) läßt sich exakt durchführen. Wir wollen dies der Kürze halber hier jedoch nicht explizit durchführen. In der Praxis ist es oft eine gute Näherung, die zweiten Ableitungen  $\gamma_{ij}$  zu vernachlässigen. Wir betrachten im folgenden den einfachen und wichtigen Spezialfall

$$V_f(\xi) = V_f(\mathbf{0}) + \kappa^\top \xi + \frac{1}{2} \xi^\top \Omega \xi \quad (1')$$

und machen den Ansatz

$$\hat{\xi} = \xi + \mathbf{k} \quad \xi = \hat{\xi} - \mathbf{k}$$

d.h. nur Shift der Normalkoordinaten, keine Duschinsky-Rotation. Wir ersetzen  $\xi$  durch  $\hat{\xi}$ :

$$\begin{aligned} V_f(\hat{\xi}) &= V_f(\mathbf{0}) + \kappa^\top (\hat{\xi} - \mathbf{k}) + \frac{1}{2} (\hat{\xi} - \mathbf{k})^\top \Omega (\hat{\xi} - \mathbf{k}) \\ &= V_f(\mathbf{0}) + \kappa^\top \hat{\xi} - \kappa^\top \mathbf{k} + \frac{1}{2} \hat{\xi}^\top \Omega \hat{\xi} + \frac{1}{2} \mathbf{k}^\top \Omega \mathbf{k} - \frac{1}{2} \hat{\xi}^\top \Omega \mathbf{k} - \frac{1}{2} \mathbf{k}^\top \Omega \hat{\xi} \end{aligned}$$

$\mathbf{k}$  wird so bestimmt, daß die Terme linear in  $\hat{\xi}$  verschwinden:

$$\kappa^\top \hat{\xi} - \mathbf{k}^\top \Omega \hat{\xi} = 0$$

(beachte, daß  $\hat{\xi}^\top \Omega \mathbf{k} = \sum_i \omega_i \hat{\xi}_i k_i = \mathbf{k}^\top \Omega \hat{\xi}$ )

also 
$$\kappa^\top = \mathbf{k}^\top \Omega$$

$$\kappa = \Omega \mathbf{k}$$

$$\boxed{\mathbf{k} = \Omega^{-1} \kappa}$$

$$(k_i = \kappa_i / \omega_i)$$

Damit

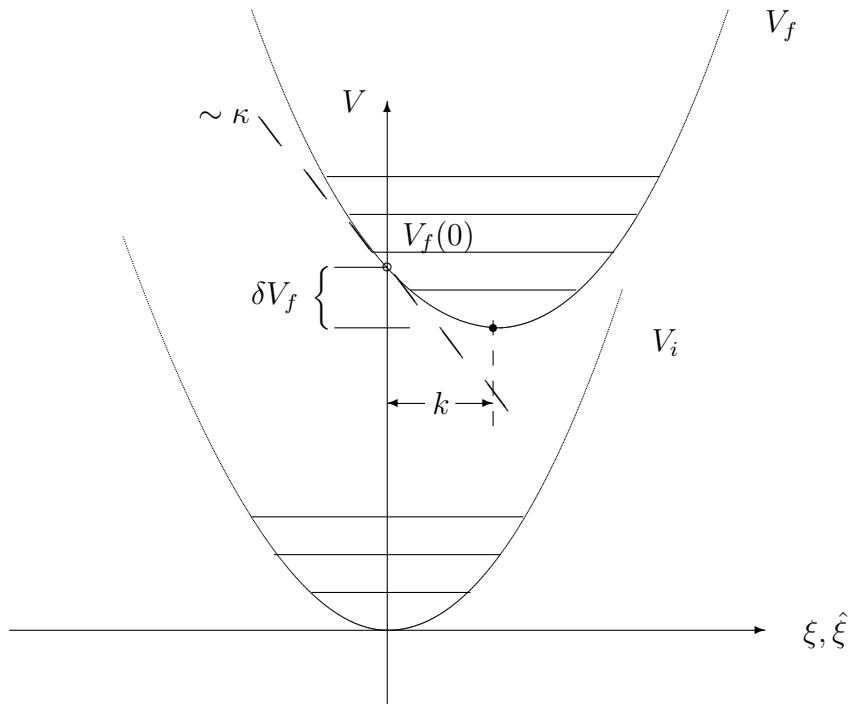
$$V_f(\hat{\xi}) = V_f(\mathbf{0}) - \kappa^\top \Omega^{-1} \kappa + \frac{1}{2} \hat{\xi}^\top \Omega \hat{\xi} + \frac{1}{2} \kappa^\top \Omega^{-1} \Omega \Omega^{-1} \kappa$$

$$V_f(\hat{\xi}) = V_f(\mathbf{0}) + \frac{1}{2} \hat{\xi}^\top \Omega \hat{\xi} - \frac{1}{2} \kappa^\top \Omega^{-1} \kappa$$

$$\boxed{\mathcal{H}_f = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial \hat{\xi}} \right)^\top \Omega \left( \frac{\partial}{\partial \hat{\xi}} \right) + \frac{1}{2} \hat{\xi}^\top \Omega \hat{\xi} + V_f(0) - \frac{1}{2} \kappa^\top \Omega^{-1} \kappa} \quad (3)$$

Damit haben wir  $\mathcal{H}_f$  wieder auf die Form eines harmonischen Oszillators gebracht, bis auf eine Konstante. Die Frequenzen bleiben ungeändert.

Interpretation (schematisch eindimensional):



Es gibt einen Shift der Gleichgewichtsgeometrie, aber keine Änderung der Öffnung der Parabel. Die Verschiebung des Minimums bedeutet immer eine Absenkung  $\delta V_f$  des Minimums.

Die Eigenfunktionen von (3) können wir nun sofort hinschreiben:

$$\hat{\Psi}_{\mathbf{v}'}(\hat{\xi}) = N_{\mathbf{v}'} \prod_{i=1}^M \mathcal{H}_{v'_i}(\hat{\xi}_i) e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \hat{\xi}_i^2}$$

Damit können wir das Franck-Condon-Integral  $S_{\mathbf{v}'\mathbf{v}}$  berechnen:

$$S_{\mathbf{v}'\mathbf{v}} = N_{\mathbf{v}'} N_{\mathbf{v}} \int d\xi_1 \dots d\xi_M \prod_{i=1}^M \mathcal{H}_{v'_i}(\xi_i + k_i) e^{-\frac{1}{2} \sum_i (\xi_i + k_i)^2} \times \prod_{i=1}^M \mathcal{H}_{v_i}(\xi_i) e^{-\frac{1}{2} \sum_i \xi_i^2}$$

Offensichtlich faktorisiert  $S_{\mathbf{v}'\mathbf{v}}$  in ein Produkt

$$S_{\mathbf{v}'\mathbf{v}} = \prod_{i=1}^M S_{v'_i v_i}$$

$$S_{v'_i v_i} = N_{v'_i} N_{v_i} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \mathcal{H}_{v'_i}(\xi + k_i) \mathcal{H}_{v_i}(\xi) e^{-\frac{1}{2} \xi^2} e^{-\frac{1}{2} (\xi + k_i)^2}$$

Im folgenden wollen wir uns auf den wichtigen Spezialfall  $v = 0$  beschränken (Absorption aus dem Schwingungszustand)

$$S_{v'_0} = N_{v'} N_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi' \mathcal{H}_{v'}(\xi') e^{-\frac{1}{2} \xi'^2} e^{k\xi' - \frac{1}{2} k^2}$$

mit  $\xi' = \xi + k$ ;  $e^{-1/2 \xi^2} = e^{-1/2 (\xi' - k)^2} = e^{-1/2 \xi'^2} e^{k\xi' - 1/2 k^2}$

Zur Auswertung des Integrals machen wir Gebrauch von der Methode der erzeugenden Funktion. Im Fall der Hermite'schen Polynome ist

$$e^{2\alpha\xi - \alpha^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \mathcal{H}_n(\xi) \alpha^n \quad (*)$$

Eine Funktion der zwei Variablen  $\xi$  und  $\alpha$  wird so entwickelt in eine Potenzreihe nach  $\alpha$  mit Koeffizienten  $\mathcal{H}_n(\xi)$ . Um (\*) anwenden zu können, machen wir die Substitution

$$\alpha = 1/2k$$

Damit

$$e^{k\xi' - \frac{1}{4} k^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \mathcal{H}_n(\xi') (k/2)^n$$

$$e^{k\xi' - \frac{1}{2} k^2} = e^{-\frac{1}{4} k^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (k/2)^n \mathcal{H}_n(\xi')$$

Eingesetzt in das Integral:

$$S_{v'0} = N_{v'} N_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi' \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} e^{-\frac{1}{4}k^2} (k/2)^n \mathcal{H}_{v'}(\xi') \mathcal{H}_n(\xi') e^{-\xi'^2}$$

Es ist

$$N_{v'} N_n \int \mathcal{H}_{v'}(\xi') \mathcal{H}_n(\xi') e^{-\xi'^2} d\xi' = \delta_{v',n}$$

(Orthogonalität der harmonischen Oszillatorfunktionen.)

Von der Summe über  $n$  trägt also nur der Term  $n = v'$  bei

$$S_{v'0} = N_{v'} N_0 \frac{1}{v'!} e^{-\frac{1}{4}k^2} (k/2)^{v'} \int [\mathcal{H}_{v'}(\xi)]^2 e^{-\xi^2} d\xi$$

$$\begin{aligned} N_{v'}^2 \int d\xi [\mathcal{H}_{v'}(\xi)]^2 e^{-\xi^2} &= 1 \\ \int d\xi [\mathcal{H}_{v'}(\xi)]^2 e^{-\xi^2} &= N_{v'}^{-2} \end{aligned}$$

also

$$S_{v'0} = \frac{N_0}{N_{v'}} \frac{1}{v'!} (k/2)^{v'} e^{-\frac{1}{4}k^2}$$

Es ist

$$\begin{aligned} N_{v'} &= \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} v'!} 2^{v'}} \\ \frac{N_0}{N_{v'}} &= \sqrt{2^{v'} v'!} \\ S_{v'0} &= \frac{1}{\sqrt{v'!}} (k/\sqrt{2})^{v'} e^{-\frac{1}{2}(k/\sqrt{2})^2} \end{aligned}$$

Der Franck-Condon Faktor und die Intensität wird damit

$$|S_{v'0}|^2 = \frac{(k/\sqrt{2})^{2v'}}{v'!} e^{-(k/\sqrt{2})^2}$$

Mit

$$a = (k/\sqrt{2})^2$$

wird

$$|S_{v'0}|^2 = \frac{a^{v'}}{v'!} e^{-a}$$

Die Verteilung der Intensität über die Schwingungszustände ist durch eine Poisson-Verteilung gegeben.

Es ist

$$\sum_{v=0}^{\infty} |S_{v0}|^2 = e^{-a} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{a^v}{v!} = e^{-a} e^a = 1 \quad (\text{Summenregel})$$

Wenn  $a = 0$ , ist  $|S_{v'0}|^2 = \delta_{v',0}$ , d.h. nur der  $v = 0 \rightarrow v' = 0$  Übergang erhält Intensität. Wenn  $a \neq 0$ , verteilt sich die Intensität über mehrere Endzustände. Die mittlere Quantenzahl der Schwingung nach dem Übergang ist

$$\begin{aligned} \bar{v}' &= \frac{\sum v' I_{v'0}}{\sum I_{v'0}} = \sum_{v'=0}^{\infty} v' \frac{a^{v'}}{v'!} e^{-a} \\ &= \sum_{v'=1}^{\infty} \frac{a^{v'}}{(v'-1)!} e^{-a} = a \sum_{v'=1}^{\infty} \frac{a^{v'-1}}{(v'-1)!} e^{-a} \\ &= a \sum_{v'=0}^{\infty} \frac{a^{v'}}{v'!} e^{-a} = a \end{aligned}$$

$$\bar{v}' = a$$

D.h., je größer  $a$ , umso stärker die Schwingungsanregung.  $a$  ist durch das Quadrat der dimensionslosen Verschiebung der Gleichgewichtslage gegeben.

Für das mehrdimensionale Problem ist der Franck-Condon-Faktor in unserer Näherung gegeben durch

$$|S_{v'_1 \dots v'_M; 0 \dots 0}|^2 = e^{-\sum_{i=1}^M a_i} \prod_{i=1}^M \frac{a_i^{v'_i}}{v'_i!}$$

Die Faktorisierung beruht auf unserer Näherung  $\gamma_{ij} = 0$  für  $i \neq j$ .

Anwendungsbeispiele:

Beispiel 1 (Abb. VI.2):

$A^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergang in  $N_2$

(J. Chem. Phys. **64**, 612 (1976)).

Beispiel 2 (Abb. VI.3):

$^2A(\text{NH}_3^+) \leftarrow ^1A_1(\text{NH}_3)$  in  $\text{NH}_3$

(erste Bande des Photoelektronenspektrums von  $\text{NH}_3$ )

(Mol. Phys. **34**, 1759 (1977)).

Praktische Bedeutung der Franck-Condon-Analysen: Bestimmung des Verschiebungsparameters  $k$  aus der Intensitätsverteilung der Schwingungsprogression. Liefert Information über die Gleichgewichtgeometrie im angeregten Zustand.

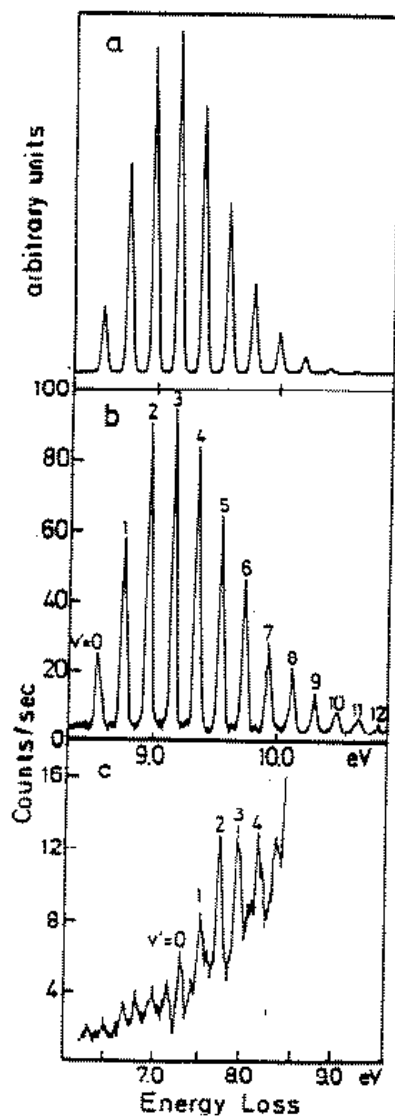
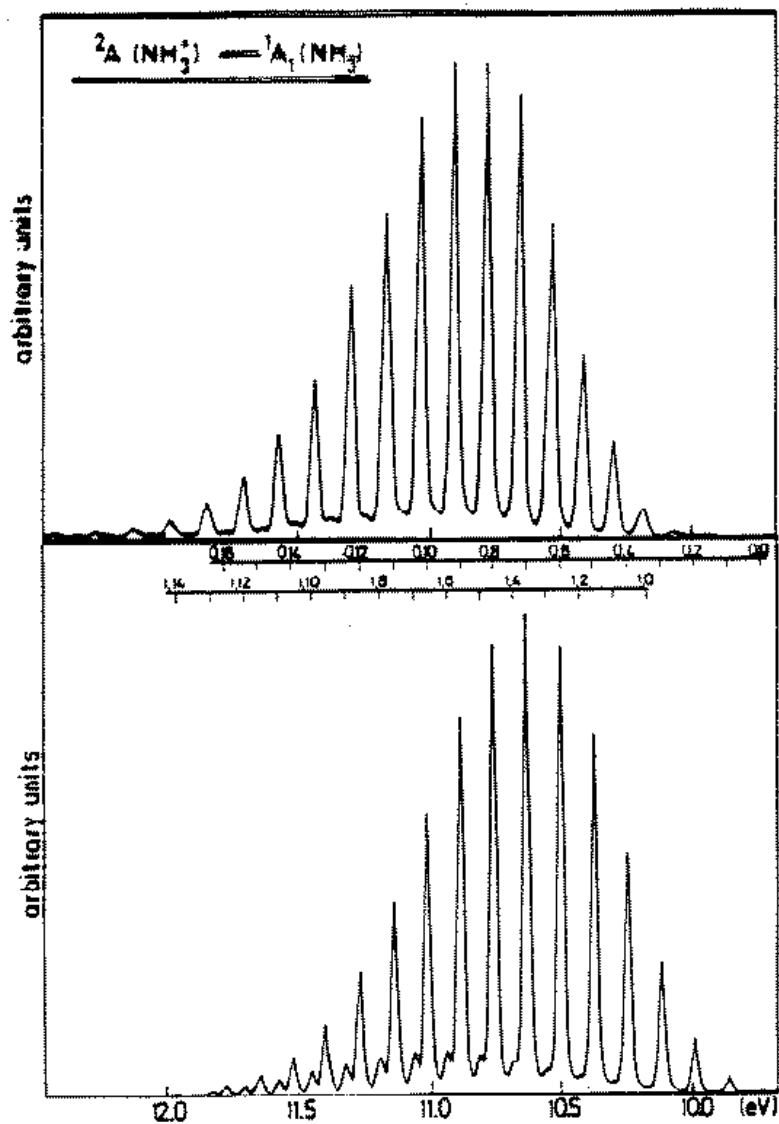


FIG. 1. The vibrational intensity distribution calculated for  $3\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$  excitation of  $N_2$  (a) compared with the vibrational structure of the  $a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (b) and  $A^3\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (c) transitions observed in the electron impact spectrum.<sup>19</sup> The vibrational lines in the calculated spectrum (a) are drawn as Gaussians to simulate the limited resolution in the experimental spectra (b, c).

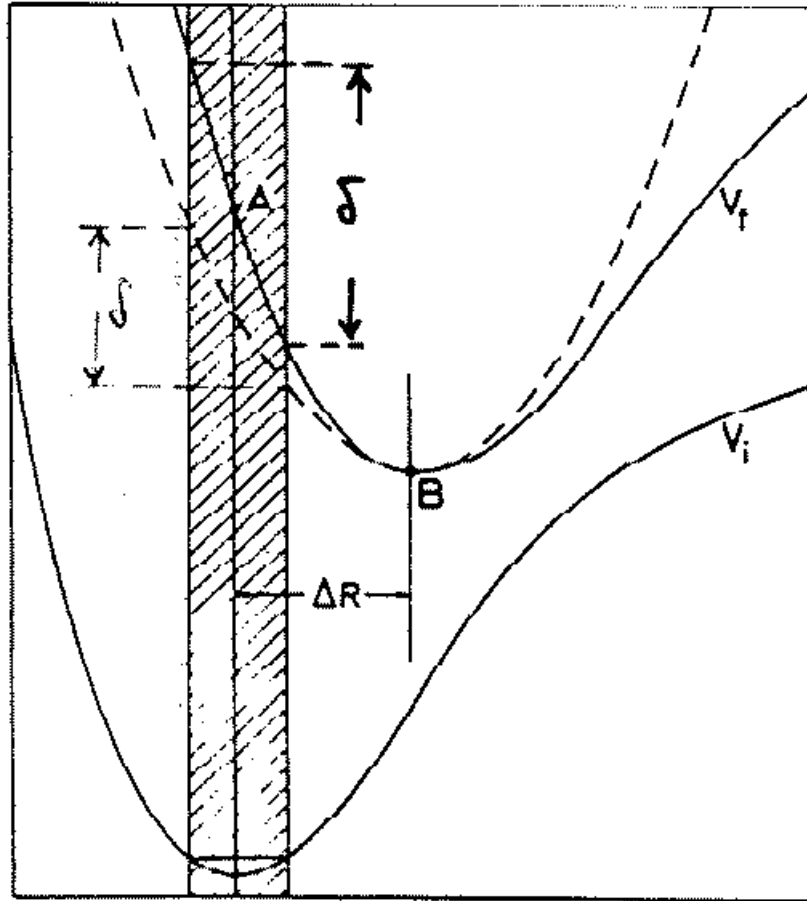
Abb. VI.2



The first band in the photoelectron spectrum of  $\text{NH}_3$  as recorded by Rabalais *et al.* [20] (upper part) and the calculated spectrum (lower part). The calculation is an absolute one, including the calculation of the position of the band on the energy scale. The assignment of the lines to the bending and the stretching vibration is indicated on top of the calculated spectrum.

Abb. VI.3





konventionelle harmonische Näherung vs. "Gradienten-Methode"

Abb. VI.4

"Gradienten-Methode" vs. konventionelle Näherung:

Abb. VI.4

Gradientenmethode:

Entwicklung von  $V_f(Q)$  um den Punkt A (Zentrum der Franck-Condon-Zone).

konventionelle harmonische Näherung:

Entwicklung um den Punkt B (Minimum von  $V_f(Q)$ ).

Entwicklung um A gibt korrekte Breite  $\delta$  der Franck-Condon-Verteilung, während Entwicklung um B eine schlechte Näherung für  $\delta$  liefert.

Dagegen liefert Entwicklung um B genaueres Eigenwertspektrum (Linienpositionen).

Entwicklung um A ist vorteilhaft für breite und diffuse Spektren.

Abb. VI.5: Vergleich der Gradientenmethode und der konventionellen Methode für den  $A^3 \Sigma_u^+ \leftarrow X^1 \Sigma_g^+$ -Übergang in  $N_2$ .

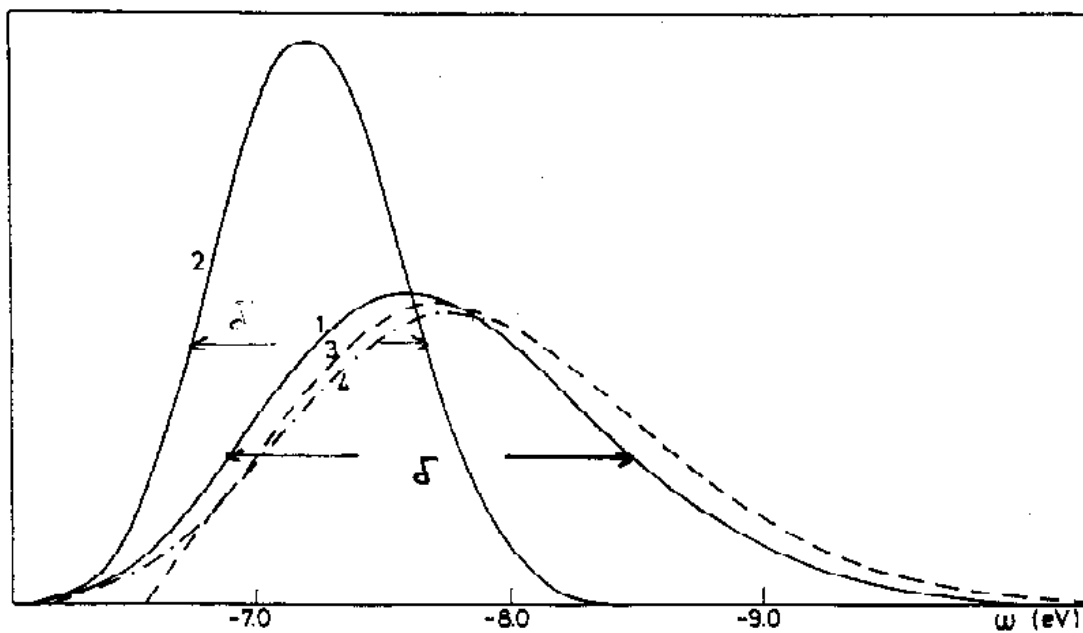


Fig. 5.2. FC envelopes for the  $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  transition of  $N_2$ . (1) Calculated from Morse potentials. (2) Calculated in the traditional harmonic approach. (3) Calculated with the present formalism using linear and quadratic coupling constants. (4) Obtained as curve 3, considering linear coupling only.

Abb. VI.5

### 3 Symmetrie-Auswahlregeln für FC-Faktoren

Wir gehen zurück zu

$$\Delta(\xi) = \Delta(\mathbf{0}) + \sum_{i=1}^M \underbrace{\left( \frac{\partial \Delta}{\partial \xi_i} \right)_0}_{\kappa_i} \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^M \underbrace{\left( \frac{\partial^2 \Delta}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0}_{\gamma_{ij}} \xi_i \xi_j + \dots$$

für  $\Delta = V_f - V_i$ . Da sich  $\mathcal{H}_i = T + V_i$  und  $\mathcal{H}_f = T + V_f$  totalsymmetrisch transformieren, muß sich auch  $\Delta(\xi)$  totalsymmetrisch transformieren. Daraus folgt:

$$\kappa_i \neq 0 \text{ nur für totalsymmetrische Koordinaten } \xi_i.$$

Da sich  $\xi_i^2$  (oder  $\sum_{\gamma} \xi_{i\gamma}^2$  für entartete Moden) totalsymmetrisch transformiert, kann  $\gamma_{ii}$  immer von null verschieden sein.

Die Bedingung für  $\gamma_{ij} \neq 0$  ist:

$$\Gamma_i \times \Gamma_j \supset A_1$$

Wenn  $\Delta(\xi) = \Delta(0) + \frac{1}{2} \sum \gamma_{ij} \xi_i \xi_j$ , ergibt sich stets nur schwache Schwingungsanregung, d.h.

$$|S_{\mathbf{0}\mathbf{0}}|^2 \approx 1$$

$$|S_{\mathbf{v}\mathbf{0}}|^2 \approx 0 \quad \text{für } \mathbf{v} \neq 0$$

d.h. Frequenzänderung ist viel weniger effektiv für die Schwingungsanregung als eine Verschiebung der Gleichgewichtsgeometrie. Es folgt, daß nur totalsymmetrische Moden stark angeregt werden können. Dies bedeutet für hochsymmetrische Moleküle eine sehr wichtige Auswahlregel:

Beispiele:

CH<sub>4</sub>: Nur einer von 9 Schwingungsfreiheitsgraden wird angeregt !

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: Nur 2 von 30 Schwingungsfreiheitsgraden werden angeregt !

Diese Auswahlregel gilt nur für nichtentartete elektronische Zustände in Born-Oppenheimer-Näherung. Beim Übergang in entartete elektronische Zustände (z.B.  $A \rightarrow E$ ) können auch nichttotalsymmetrische Schwingungen stark angeregt werden (sog. Jahn-Teller-Effekt). Dann bricht auch die Born-Oppenheimer-Näherung zusammen.

Gilt auch nur, wenn die Symmetriegruppe erhalten bleibt (Reduktion der Symmetrie resultiert aus vibronischer Kopplung).

## 4 Vibronisch induzierte elektronische Übergänge (Nicht-Condon-Effekte)

Wir hatten:

$$\vec{\mu}_{fi}(\xi) + \vec{\mu}_{fi}(\mathbf{0}) + \sum \left( \frac{\partial \mu_{fi}}{\partial \xi_k} \right)_0 \xi_k + \dots$$

Das Franck-Condon-Prinzip setzt voraus, daß

$$\vec{\mu}_{fi}(\mathbf{0}) \neq 0 ,$$

d.h. der elektronische Übergang ist dipol-erlaubt.

Wenn  $\vec{\mu}_{fi}(\mathbf{0}) = 0$  ist, werden höhere Terme in der Entwicklung von  $\vec{\mu}_{fi}(\xi)$  wichtig:

$$\vec{\mu}_{fi}(\xi) = \sum \left( \frac{\partial \vec{\mu}_{fi}}{\partial \xi_k} \right)_0 \xi_k + \dots \quad (1)$$

Es ist

$$\frac{\partial \vec{\mu}_{fi}}{\partial \xi_k} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial \Phi_f^*}{\partial \xi_k} \vec{\mu} \Phi_i + \int d\mathbf{r} \Phi_f^* \vec{\mu} \frac{\partial \Phi_i}{\partial \xi_k} \quad (2)$$

Sei  $\vec{\mu}_{fi}(\mathbf{0}) = 0$ , d.h.

$$\Gamma_i \times \Gamma_\mu \times \Gamma_f = \Gamma_l + \dots \not\supset \Gamma_A \quad (3)$$

$\Gamma_l$  sei irgendeine der nichttotalsymmetrischen Darstellungen, die bei der Reduktion von  $\Gamma_i \times \Gamma_\mu \times \Gamma_f$  auftreten.

Die Auswahlregel für  $\partial\vec{\mu}_{fi}/\partial\xi_l \neq 0$  ist

$$\boxed{\Gamma_i \times \Gamma_\mu \times \Gamma_f \times \Gamma_l \supset \Gamma_A} \quad (4)$$

D.h. Normalkoordinaten der Symmetrien  $\Gamma_l$  auf der rechten Seite von (3) haben die Eigenschaft, daß  $\partial\vec{\mu}_{fi}/\partial\xi_l \neq 0$  ist. Sei  $\xi_l$  eine solche Mode. Dann ist

$$\int \Psi_F^* \mathcal{H}_1 \Psi_I d\mathbf{r} d\xi \sim \vec{e} \left( \frac{\partial\vec{\mu}_{fi}}{\partial\xi_l} \right)_0 \int d\xi \hat{\Psi}_{\mathbf{v}'}(\xi) \xi_l \Psi_{\mathbf{v}}(\xi)$$

Speziell  $\mathbf{v} = \mathbf{0}$  und  $\gamma = \mathbf{0}$  (lineare Kopplung)

$$\int \Psi_F^* \mathcal{H}_1 \Psi_I d\mathbf{r} d\xi \sim \vec{e} \left( \frac{\partial\vec{\mu}_{fi}}{\partial\xi_l} \right)_0 \delta_{v'_l,1} \prod_{j \neq l} S_{v'_j 0}$$

$$\boxed{I(\omega) \sim \left| \vec{e} \left( \frac{\partial\vec{\mu}_{fi}}{\partial Q_l} \right)_0 \right|^2 \sum_{\mathbf{v}' \neq \mathbf{v}_l} \prod_{j \neq l} |S_{v'_j 0}|^2 \delta(\hat{E}_{\mathbf{v}'} - E_{\mathbf{0}} - \omega)}$$

mit

$$\hat{E}_{\mathbf{v}'} = V_f(0) + (\omega_l + 1/2) + \sum_{j \neq l} (v'_j \omega_j + 1/2)$$

$Q_l$  heißt die induzierende Mode; sie wird mit genau einem Schwingungsquant angeregt. Darauf aufbauend gibt es eine Progression von totalsymmetrischen Moden mit den Franck-Condon-Faktoren  $|S_{v'_0}|^2$ .

"Herzberg-Teller-Mechanismus"

Beispiel:  $\tilde{X} \rightarrow \tilde{B}$  in  $\text{C}_6\text{H}_6^+$

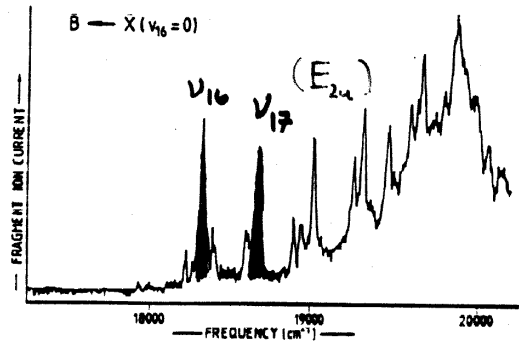
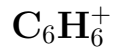


Fig. 3. Resonance-enhanced multiphoton dissociation spectrum of  $\text{C}_6\text{H}_6^+$  starting from the vibrationless ionic  $\tilde{X}$  state. The structure is due to the transition  $\tilde{B}-\tilde{X}(0_0)$ .

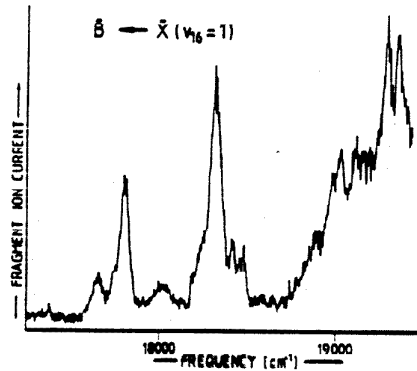
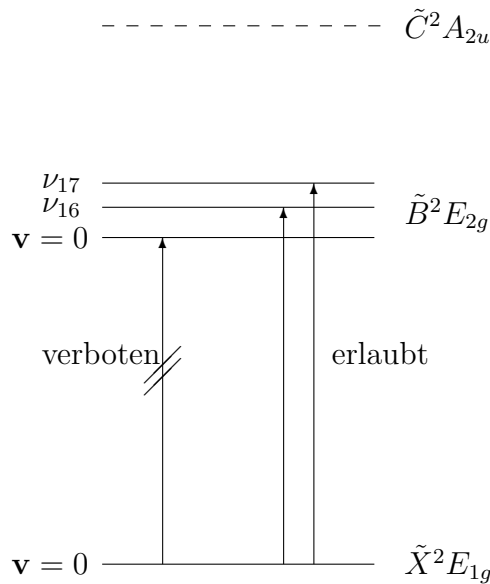


Fig. 4. Resonance-enhanced multiphoton dissociation spectrum of  $\text{C}_6\text{H}_6^+$  starting from the ionic  $\tilde{X}$  state with one quantum of the  $\nu_{16}$  excited. The structure is due to the transition  $\tilde{B}-\tilde{X}(16_1)$ .



$$E_{2g} \times E_{2u} \supset A_{2u}$$

$$E_{1g} \times A_{2u} = E_{1u}$$

$$(x, y) = E_{1u}$$

$A_{2u}$  ist dipolerlaubt von  $\tilde{X}^2E_{1g}, v = 0$ .

Abb. VI.6

Teil VII

# Vibronische Kopplung



# 1 Adiabatische und diabatische Darstellung

Wir wollen nun den Bereich der Born-Oppenheimer-Näherung verlassen und Kernbewegung betrachten, die nicht auf eine Fläche beschränkt ist. Elektronische und Schwingungsbewegung sind nicht mehr getrennt: man spricht von vibronischer Kopplung und vibronischen Zuständen.

Ausgangspunkt ist die exakte Grundgleichung von Teil II ( $\hbar = 1$ ):

$$\{T_K + W_n(\mathbf{Q}) - E\} \mathcal{X}_n(\mathbf{Q}) = \sum_m \Lambda_{nm} \mathcal{X}_m(\mathbf{Q}) \quad (1)$$

$$\Lambda_{nm} = \sum_j \omega_j \int d\mathbf{r} \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \left[ \frac{\partial}{\partial Q_j} \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \right] \frac{\partial}{\partial Q_j} + \sum_j \frac{\omega_j}{2} \int d\mathbf{r} \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \left[ \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \right]$$

(ab jetzt Q statt  $\xi$ )

wobei wir dimensionslose Normalkoordinaten  $Q_j$  des elektronischen Grundzustands verwenden, sodaß

$$T_K = -\frac{1}{2} \sum_j \omega_j \partial^2 / \partial Q_j^2$$

Die exakte Wellenfunktion ist

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \sum_{m=0}^{\infty} \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \mathcal{X}_m(\mathbf{Q}) \quad (2)$$

wobei die  $\Psi_m$  die adiabatischen elektronischen Wellenfunktionen sind

$$\{T_E + V(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) - W_m(\mathbf{Q})\} \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = 0 \quad (3)$$

und die  $\mathcal{X}_m$  durch (1) bestimmt sind.

Wenn wir die nichtadiabatischen Kopplungen  $\Lambda_{nm}$  vernachlässigen, erhalten wir die Born-Oppenheimer-Näherung.

Im allgemeinen ist

$$|W_n - W_m| \gg |\Lambda_{nm}|$$

und die Nicht-Born-Oppenheimer-Kopplung ist klein.

Dies gilt nicht mehr, wenn für bestimmte  $\mathbf{Q}$   $W_n(\mathbf{Q}) \approx W_m(\mathbf{Q})$ , d.h. elektronische Zustände entartet oder fast entartet sind. Im allgemeinen sind dies immer nur 2 (evtl. 3) Zustände, für die dies auftritt. Nur in diesem Unterraum und für bestimmte  $\mathbf{Q}$  ist die Born-Oppenheimer-Näherung verletzt.

Wir wollen uns daher auf den Unterraum von 2 elektronischen Zuständen beschränken. Erweiterung auf mehr als 2 Zustände ist offensichtlich. Die exakten Gleichungen lauten:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{Q})\mathcal{X}_1(\mathbf{Q}) + \Phi_2(\mathbf{r}, \mathbf{Q})\mathcal{X}_2(\mathbf{Q}) \quad (4)$$

$$\begin{aligned} (T_K + W_1(\mathbf{Q}) - E)\mathcal{X}_1(\mathbf{Q}) &= \Lambda_{11}\mathcal{X}_1(\mathbf{Q}) + \Lambda_{12}\mathcal{X}_2(\mathbf{Q}) \\ (T_K + W_2(\mathbf{Q}) - E)\mathcal{X}_2(\mathbf{Q}) &= \Lambda_{21}\mathcal{X}_1(\mathbf{Q}) + \Lambda_{22}\mathcal{X}_2(\mathbf{Q}) \end{aligned} \quad (5)$$

Gekoppelte Gleichungen für  $\mathcal{X}_1(Q)$ ,  $\mathcal{X}_2(Q)$ .

Man nennt die im Prinzip exakte Entwicklung (4) der Wellenfunktion die adiabatische Darstellung, d.h. Entwicklung nach adiabatischen elektronischen Wellenfunktionen und zugehörigen Koeffizienten  $\mathcal{X}(Q)$ , die den gekoppelten Gleichungen (5) genügen.

Wir können (5) formal schreiben als

$$(\mathcal{H} - E\mathbf{1})\mathcal{X} = 0 \quad (6)$$

mit  $\mathcal{X} = \begin{pmatrix} \mathcal{X}_1 \\ \mathcal{X}_2 \end{pmatrix}$ ,  $\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  und

$$\mathcal{H} = T_K \mathbf{1} + \begin{pmatrix} W_1 - \Lambda_{11} & -\Lambda_{12} \\ -\Lambda_{21} & W_2 - \Lambda_{22} \end{pmatrix} \quad (7)$$

Matrix-Hamiltonian für die gekoppelten elektronischen Zustände.

Die Kopplung wird induziert durch die Änderung der adiabatischen Elektronen-Wellenfunktion mit den Kernkoordinaten, siehe (1).

Alternativ zur adiabatischen Darstellung haben wir die diabatische Darstellung. Statt (2) können wir schreiben

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \sum_{m=0}^{\infty} \Phi_m(r, \mathbf{Q}_0) \tilde{\mathcal{X}}_m(\mathbf{Q}) \quad (8)$$

d.h. wir entwickeln nach einem Satz von elektronischen Wellenfunktionen, die nicht von  $\mathbf{Q}$  abhängen

$$(\mathcal{H}_{el}(\mathbf{Q}_0) - W_m(\mathbf{Q}_0))\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) = 0$$

Da die  $\Phi'_s$  nicht von  $\mathbf{Q}$  abhängen, haben wir

$$\langle \Phi_n | T_K | \Phi_m \rangle = \int d\mathbf{r} \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) T_K \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) = T_K \delta_{nm} \quad (9)$$

also keine nichtdiagonalen Elemente von  $T_K$ . Dagegen ist  $\mathcal{H}_{el}(\mathbf{Q})$  für  $\mathbf{Q} \neq \mathbf{Q}_0$  nicht mehr diagonal, d.h.

$$\langle \Phi_n | \mathcal{H}_{el}(\mathbf{Q}) | \Phi_m \rangle = U_{nm}(\mathbf{Q}) \quad (10)$$

mit  $U_{nm}(\mathbf{Q}_0) = W_n(\mathbf{Q}_0) \delta_{nm}$ .

Wenn wir uns auf 2 diabatische Zustände beschränken, haben wir

$$(\mathcal{H} - E\mathbf{1})\tilde{\mathcal{X}} = 0$$

mit 
$$\tilde{\mathcal{X}} = \begin{pmatrix} \tilde{\mathcal{X}}_1 \\ \tilde{\mathcal{X}}_2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H} = T_K \mathbf{1} + \begin{pmatrix} U_{11}(\mathbf{Q}) & U_{12}(\mathbf{Q}) \\ U_{21}(\mathbf{Q}) & U_{22}(\mathbf{Q}) \end{pmatrix} \quad (11)$$

**Fazit:**

adiabatische Darstellung: $\mathcal{H}_{el}$ diagonal, $T_K$ nichtdiagonal
diabatische Darstellung: $\mathcal{H}_{el}$ nichtdiagonal, $T_K$ diagonal

Wir werden später sehen, warum die diabatische Darstellung für die Behandlung bestimmter Probleme besonders geeignet ist und daher eine wichtige Rolle spielt.

Beide Darstellungen sind exakt, sofern man unendlich viele Zustände berücksichtigt.

Transformation von der diabatischen auf die adiabatische Basis im 2-Zustandsproblem:

Wenn wir von (11) ausgehen, erhalten wir die adiabatische Darstellung, indem wir die Potentialmatrix  $\mathbf{U}$  diagonalisieren. Sei

$$\mathbf{S}^+(\mathbf{Q}) \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{pmatrix} \mathbf{S}(\mathbf{Q}) = \begin{pmatrix} W_1 & 0 \\ 0 & W_2 \end{pmatrix} \quad (12)$$

wobei  $\mathbf{S}(\mathbf{Q})$  eine orthogonale 2x2-Matrix ist.

Damit wird

$$\mathcal{H}' = \mathbf{S}^+ \mathcal{H} \mathbf{S} = \mathbf{S}^+ T_K \mathbf{S} + \begin{pmatrix} W_1 & 0 \\ 0 & W_2 \end{pmatrix}$$

Es ist

$$[T_K, \mathbf{S}] = T_K \mathbf{S} - \mathbf{S} T_K$$

$$T_K \mathbf{S} = \mathbf{S} T_K + [T_K, \mathbf{S}]$$

$$\text{Damit : } \mathbf{S}^+ T_K \mathbf{S} = T_K + \mathbf{S}^+ [T_K, \mathbf{S}] , \text{ da } \mathbf{S}^+ \mathbf{S} = \mathbf{1}$$

$$\boxed{\mathcal{H}' = T_K \mathbf{1} + \begin{pmatrix} W_1(\mathbf{Q}) & 0 \\ 0 & W_2(\mathbf{Q}) \end{pmatrix} + \mathbf{S}^+ [T_K, \mathbf{S}]} \quad (13)$$

Dies ist der Hamiltonian in der adiabatischen Darstellung. Es ist

$$\boxed{\mathbf{\Lambda} = -\mathbf{S}^+ [T_K, \mathbf{S}]} \quad (14)$$

Diagonalisierung von  $\mathbf{U}$  erzeugt also die Nicht-Born-Oppenheimer-Kopplung  $\mathbf{\Lambda}$ .

Wir können das noch anschaulicher machen, wenn wir  $\mathbf{S}$  schreiben als

$$\mathbf{S}(\mathbf{Q}) = \begin{pmatrix} \cos \alpha(\mathbf{Q}) & \sin \alpha(\mathbf{Q}) \\ -\sin \alpha(\mathbf{Q}) & \cos \alpha(\mathbf{Q}) \end{pmatrix} \quad (15)$$

Jede orthogonale 2x2 Matrix läßt sich so schreiben.  $\mathbf{S}$  ist also vollständig durch die Funktion  $\alpha(\mathbf{Q})$  bestimmt.

$\alpha$  ist der "Mischungswinkel", beschreibt die Mischung der diabatischen Zustände in den adiabatischen Wellenfunktionen.

Es ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial Q} \cos \alpha &= \alpha' \sin \alpha + \cos \alpha \frac{\partial}{\partial Q} \\ \frac{\partial^2}{\partial Q^2} \cos \alpha &= \alpha'' \sin \alpha - \alpha'^2 \cos \alpha - 2\alpha' \sin \alpha \frac{\partial}{\partial Q} + \cos \alpha \frac{\partial^2}{\partial Q^2} \\ \frac{\partial}{\partial Q} \sin \alpha &= \alpha' \cos \alpha + \sin \alpha \frac{\partial}{\partial Q} \\ \frac{\partial^2}{\partial Q^2} \sin \alpha &= \alpha'' \cos \alpha - \alpha'^2 \sin \alpha + 2\alpha' \cos \alpha \frac{\partial}{\partial Q} + \sin \alpha \frac{\partial^2}{\partial Q^2} \end{aligned}$$

Damit, wenn wir zur Vereinfachung nur eine Koordinate  $Q$  betrachten:

$$\begin{aligned}
[T_K, \mathbf{S}]_{11} &= \frac{\omega}{2} [\alpha'' \sin \alpha + \alpha'^2 \cos \alpha] + \omega \alpha' \sin \alpha \frac{\partial}{\partial Q} \\
[T_K, \mathbf{S}]_{12} &= -\frac{\omega}{2} [\alpha'' \cos \alpha - \alpha'^2 \sin \alpha] - \omega \alpha' \cos \alpha \frac{\partial}{\partial Q} \\
[T_K, \mathbf{S}]_{21} &= -[T_K, \mathbf{S}]_{12} \\
[T_K, \mathbf{S}]_{22} &= [T_K, \mathbf{S}]_{11}
\end{aligned}$$

Multiplikation mit

$$\mathbf{S}^+ = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
(S^+ [T_K, S])_{11} &= \cos \alpha [T_K, S]_{11} - \sin \alpha [T_K, S]_{21} \\
&= -\frac{\omega}{2} [\alpha'' \sin \alpha + \alpha'^2 \cos \alpha] \cos \alpha - \frac{\omega}{2} [\alpha'' \cos \alpha - \alpha'^2 \sin \alpha] \sin \alpha \\
&\quad + \omega \alpha' \sin \alpha \cos \alpha \partial / \partial Q - \omega \alpha' \cos \alpha \sin \alpha \partial / \partial Q
\end{aligned}$$

$$(S^+ [T_K, S])_{11} = \frac{\omega}{2} \alpha'^2 [\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha]$$

$$\Lambda_{11} = -\frac{\omega}{2} \alpha'^2$$

$$\begin{aligned}
(S^+ [T_K, S])_{12} &= \cos \alpha [T_K, S]_{12} - \sin \alpha [T_K, S]_{22} \\
&= -\frac{\omega}{2} [\alpha'' \cos \alpha - \alpha'^2 \sin \alpha] \cos \alpha - \omega \alpha' \cos^2 \alpha \partial / \partial Q \\
&\quad - \frac{\omega}{2} [\alpha'' \sin \alpha + \alpha'^2 \cos \alpha] \sin \alpha - \omega \alpha' \sin^2 \alpha \partial / \partial Q
\end{aligned}$$

$$(S^+ [T_K, S])_{12} = \frac{\omega}{2} \alpha'' - \omega \alpha' \partial / \partial Q$$

$$\Lambda_{12} = -\frac{\omega}{2} \alpha'' + \omega \alpha' \partial / \partial Q$$

$$\begin{aligned}
(S^+ [T_K, S])_{21} &= \sin \alpha [T_K, S]_{11} + \cos \alpha [T_K, S]_{21} \\
&= -\frac{\omega}{2} [\alpha'' \sin \alpha + \alpha'^2 \cos \alpha] \sin \alpha + \omega \alpha' \sin^2 \alpha \partial / \partial Q \\
&\quad + \frac{\omega}{2} [\alpha'' \cos \alpha - \alpha'^2 \sin^2 \alpha] \cos \alpha + \omega \alpha' \cos^2 \alpha \partial / \partial Q \\
&= \frac{\omega}{2} \alpha'' + \omega \alpha' \partial / \partial Q
\end{aligned}$$

$$\Lambda_{21} = -\frac{\omega}{2}\alpha'' - \omega\alpha'\partial/\partial Q$$

$$\begin{aligned} (S^+ [T_K, S])_{22} &= \sin \alpha [T_K, S]_{12} - \cos \alpha [T_K, S]_{22} \\ &= -\frac{\omega}{2} [\alpha'' \cos \alpha - \alpha'^2 \sin \alpha] \sin \alpha - \omega\alpha' \cos \alpha \sin \alpha \partial/\partial Q \\ &\quad + \frac{\omega}{2} [\alpha'' \sin \alpha + \alpha'^2 \cos \alpha] \cos \alpha + \omega\alpha' \sin \alpha \cos \alpha \partial/\partial Q \\ &= \frac{\omega}{2}\alpha'^2 \end{aligned}$$

$$\Lambda_{22} = -\frac{\omega}{2}\alpha'^2$$

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} -\frac{\omega}{2}\alpha'^2 & \frac{\omega}{2}\alpha'' + \omega\alpha'\frac{\partial}{\partial Q} \\ -\frac{\omega}{2}\alpha'' - \omega\alpha'\frac{\partial}{\partial Q} & -\frac{\omega}{2}\alpha'^2 \end{pmatrix} \quad (16)$$

Man sieht, daß die Ableitungen  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  die nichtadiabatischen Kopplungen bestimmen. Je schneller  $\alpha$  mit  $Q$  variiert, umso größer die Kopplungen.

Die Terme  $-\omega/2\alpha'^2$  heißen die Nicht-Born-Oppenheimer-Diagonalkorrektur: können zum adiabatischen Potential addiert werden.

Nachdem wir  $\mathbf{\Lambda}$  bestimmt haben, bestimmen wir schließlich noch die adiabatischen Potentiale  $W_1, W_2$ . Aus (12) haben wir

$$\det \begin{pmatrix} U_{11} - W & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} - W \end{pmatrix} = 0 \quad \begin{array}{l} \text{(Säkular-} \\ \text{gleichung)} \end{array}$$

$$(U_{11} - W)(U_{22} - W) - U_{12}^2 = 0$$

$$W^2 - (U_{11} + U_{22})W + U_{11}U_{22} - U_{12}^2 = 0$$

Quadratische Gleichung für  $W$ .

Lösungen:

$$W_{1,2} = \frac{1}{2}(U_{11} + U_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(U_{11} - U_{22})^2 + 4U_{12}^2} \quad (17)$$

$$\begin{aligned}
W_1 &= \frac{1}{2}(U_{11} + U_{22}) - \frac{1}{2}\sqrt{\dots} && \text{untere adiabatische Fläche} \\
W_2 &= \frac{1}{2}(U_{11} + U_{22}) + \frac{1}{2}\sqrt{\dots} && \text{obere adiabatische Fläche}
\end{aligned}$$

Eigenvektoren liefern  $\alpha(\mathbf{Q})$ .

Es ist

$$\alpha(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \arctan \frac{2U_{12}(\mathbf{Q})}{U_{11}(\mathbf{Q}) - U_{22}(\mathbf{Q})}$$

Wir haben damit den ursprünglichen Hamiltonoperator (7) in der adiabatischen Darstellung aus der diabatischen Darstellung erzeugt. Die adiabatischen Potentiale erhalten wir durch Diagonalisierung der diabatischen Potentialmatrix. Den nichtadiabatischen Kopplungsoperator  $\mathbf{A}$  erhalten wir aus  $\mathbf{S}^+[T_K, \mathbf{S}]$ .

Im Zwei-Zustands-Modell sind adiabatische und diabatische Darstellung also völlig äquivalent. Es ist eine Frage der Zweckmäßigkeit, welche Darstellung wir benutzen.

In der diabatischen Darstellung ist  $\mathcal{H}$  in der Regel einfacher. Die adiabatische Darstellung wird zweckmäßig, wenn die Zustände energetisch gut getrennt sind und der Effekt von  $\mathbf{A}$  klein ist (Störungstheorie).

## 2 Ein einfaches Modell vibronischer Kopplung

Wir wollen die allgemeinen Formeln an einem besonders einfachen, aber dennoch praktisch wichtigen Beispiel veranschaulichen. Ausgangspunkt ist der Hamiltonian (11) für das 2-Zustandsproblem in der diabatischen Darstellung. Wir betrachten 2 nichtentartete (sonst wären es mehr als 2 Zustände) elektronische Zustände mit verschiedener Symmetrie (wir nehmen als Beispiel "g" und "u") mit diabatischen Potentialkurven  $U_g(\mathbf{Q})$ ,  $U_u(\mathbf{Q})$ .

Wir schreiben:



$$U_g(\mathbf{Q}) \equiv U_{11} = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j Q_j^2 + E_g + \sum_j \kappa_j^{(g)} Q_j + \dots \quad (1)$$

$$U_u(\mathbf{Q}) \equiv U_{22} = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j Q_j^2 + E_u + \sum_j \kappa_j^{(u)} Q_j + \dots \quad (2)$$

Es ist zweckmäßig, die Potentiale als Grundzustandspotential plus Anregungsenergie zu schreiben. Für das Grundzustandspotential wählen wir die harmonische Näherung. Die Anregungsenergien haben wir bis zu 1. Ordnung in  $\mathbf{Q}$  entwickelt.

Entsprechend:

$$U_{gu}(\mathbf{Q}) \equiv U_{12} = U_{gu}(0) + \sum_j \lambda_j Q_j + \dots \quad (3)$$

Symmetrie-Überlegungen zu den Koeffizienten:

Es ist

$$U_{gu}(0) = \langle \Phi_g(0) | \mathcal{H}_{el}(0) | \Phi_u(0) \rangle = 0$$

da  $\mathcal{H}_{el}$  totalsymmetrisch ist und  $\Phi_g$ ,  $\Phi_u$  verschiedene Symmetrie haben. Für elektronische Zustände verschiedener Symmetrie ist der führende Term der diabatischen Kopplung also linear in  $\mathbf{Q}$ .

Es ist:

$$\lambda_j = \langle \Phi_g(0) | \frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_j} | \Phi_u(0) \rangle \quad (4)$$

(folgt aus Taylor-Entwicklung von  $\mathcal{H}_{el}(\mathbf{Q})$  um  $\mathbf{Q} = 0$ )

Da sich  $\partial \mathcal{H} / \partial Q_j$  wie  $Q_j$  transformiert, folgt:

$\lambda_j$  ist  $\neq 0$  nur für Normalkoordinaten  $Q_j$  mit

$$\Gamma(\Phi_g) \times \Gamma(\Phi_u) \times \Gamma(Q_j) \supset \Gamma_A \quad (5)$$

Insbesondere muß  $Q_j$  ungerade sein, also eine nichttotalsymmetrische Koordinate.

Dagegen ist

$$\kappa_j^{(g)} = \langle \Phi_g(0) | \frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial Q_j} | \Phi_g(0) \rangle \quad (6)$$

Aus

$$\Gamma(\Phi_g) \times \Gamma(\Phi_g) \times \Gamma(Q_j) \supset \Gamma_A$$

und  $\Gamma(\Phi_g) \times \Gamma(\Phi_g) = \Gamma_A$  folgt, daß  $Q_j$  totalsymmetrisch sein muß. Die  $\kappa$ 's sind also nur für totalsymmetrische Koordinaten  $\neq 0$  (vergl. Franck-Condon-Kapitel).

Wir haben damit folgenden, noch ziemlich allgemeinen, Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \left( -\frac{1}{2} \sum_j \omega_j \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \frac{1}{2} \sum_j \omega_j Q_j^2 \right) \mathbf{1} + \begin{pmatrix} E_g + \sum_j \kappa_j^{(g)} Q_j & \sum_j \lambda_j Q_j \\ \sum_j \lambda_j Q_j & E_u + \sum_j \kappa_j^{(u)} Q_j \end{pmatrix} \quad (7)$$

wobei in der Außerdiagonalen nur Moden stehen, die (5) erfüllen, während in der Diagonalen der zweiten Matrix nur totalsymmetrische Moden stehen. Auch hier spielen also die Symmetrieeigenschaften der Schwingungsmoden eine wichtige Rolle.

Wir vereinfachen das Problem weiter, indem wir nur eine Kopplungsmode " $Q_u$ " betrachten und alle anderen Moden weglassen. Wir haben damit das eindimensionale vibronische Problem

$$\mathcal{H} = \left( -\frac{\omega}{2} \frac{d^2}{dQ^2} + \frac{\omega}{2} Q^2 \right) \mathbf{1} + \begin{pmatrix} E_g + \lambda Q & \\ \lambda Q & E_u \end{pmatrix} \quad (8)$$

(Index  $u$  von  $Q_u$  weggelassen)

Wir wollen dieses einfache Modell als Beispiel nehmen, um die Konsequenzen vibronischer Kopplung besser zu verstehen. Abgesehen von der Vernachlässigung zusätzlicher Schwingungsfreiheitsgrade und der Vernachlässigung höherer Potenzen in  $Q_u$  ist die Form von (8) durch Symmetrie festgelegt und damit ziemlich allgemein gültig. (8) ist das einfachste Modell vibronischer Kopplung und ist vielfach anwendbar auf die Spektroskopie vielatomiger Moleküle.

In der diabatischen Darstellung ist  $\mathcal{H}$  wenig anschaulich. Wir betrachten daher die adiabatischen Potentialkurven, die aus (8) folgen.

Mit

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(U_g + U_u) &= \frac{1}{2}\omega_u Q^2 + \frac{1}{2}(E_g + E_u) \\ U_g - U_u &= E_g - E_u, \quad U_{12} = \lambda Q \end{aligned}$$

folgt aus (17) von oben

$$W_{1,2} = \frac{1}{2}\omega_u Q^2 + \frac{1}{2}(E_g + E_u) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_g - E_u)^2 + 4\lambda^2 Q^2} \quad (9)$$

Für  $Q = 0$  haben wir  $W_1 = U_g, W_2 = U_u$ , d.h. die diabatischen und adiabatischen Potentiale sind identisch (diabatische Kopplung = 0). Für  $Q \neq 0$  bewirkt der Nichtdiagonalterm  $\lambda Q$  eine Abstoßung der Potentialkurven. Es ergibt sich folgendes qualitative Bild:

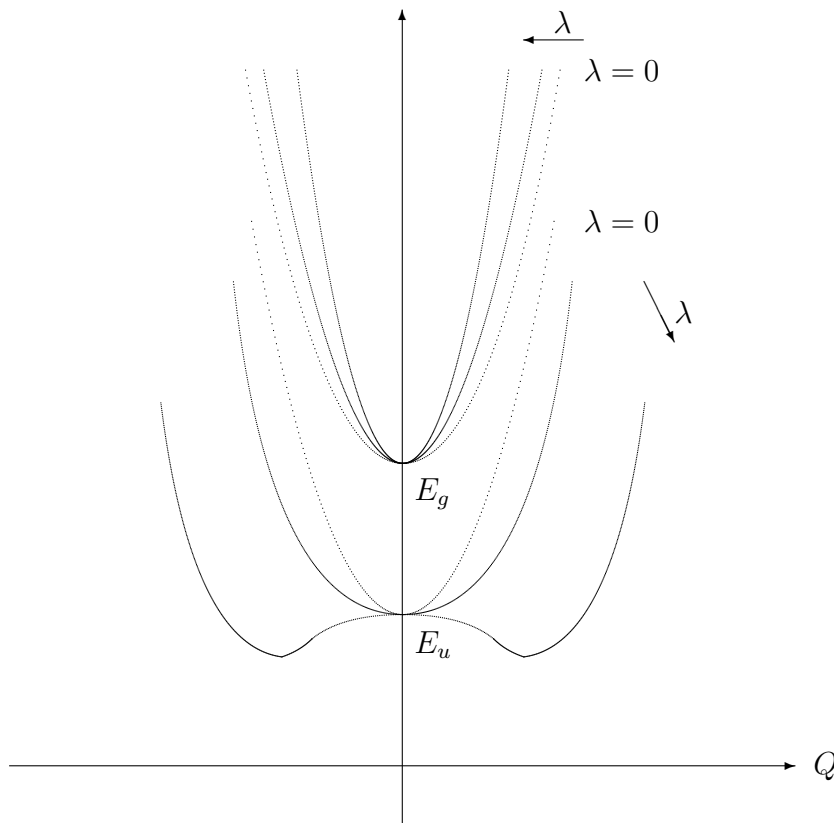


Abb. VII.1

Für genügend großes  $\lambda$  entwickelt das untere adiabatische Potential ein Doppelminimum, d.h. das Minimum befindet sich bei  $Q \neq 0$ : "Symmetriebrechung". Wird häufig beobachtet, daß angeregte Zustände das Energieminimum bei reduzierter Symmetrie besitzen (z.B. nichtlinear, nichtplanar). Ist ein wichtiges Indiz für vibronische Wechselwirkung mit anderen elektronischen Zuständen.

Bestimmung der kritischen Kopplungsstärke:

Bedingung für Doppelminimum ist, daß die 2. Ableitung  $W_1''(0)$  negativ wird:

$$\begin{aligned}
 W_1 &= \frac{1}{2}\omega Q^2 + \frac{E_g + E_u}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(E_g - E_u)^2 + 4\lambda^2 Q^2} \\
 W_1' &= \omega Q - \frac{8\lambda^2 Q}{4\sqrt{(E_g - E_u)^2 + 4\lambda^2 Q^2}} \\
 &= \omega Q - \frac{2\lambda^2 Q}{\sqrt{(E_g - E_u)^2 + 4\lambda^2 Q^2}} \\
 W_1'' &= \omega - 2\lambda^2 \frac{\sqrt{-Q} \frac{1}{2\sqrt{2}} 8\lambda^2 Q}{(E_g - E_u)^2 + 4\lambda^2 Q^2} \\
 Q = 0 : \\
 W_1''(0) &= \omega - \frac{2\lambda^2}{|E_g - E_u|} < 0 \\
 &\quad \frac{2\lambda^2}{|E_g - E_u|} > \omega \\
 &\quad \boxed{\lambda^2 > |E_g - E_u|\omega/2} \tag{10}
 \end{aligned}$$

Wir sehen, daß diese Bedingung immer erfüllt ist, wenn  $E_g - E_u = 0$  ist, d.h. für exakt entartete Zustände. Dann genügt eine beliebig kleine Wechselwirkung  $\lambda$ , um die Symmetrie zu brechen: Vorstufe zum Jahn-Teller-Theorem (s.u.).

Bevor wir die tatsächliche Lösung des vibronischen Problems (8) anpacken, wollen wir zwei Spezialfälle diskutieren, nämlich (A)  $E_g = E_u$  (exakte Entartung) und (B)  $|E_g - E_u| \gg \lambda$  (energetisch weit getrennte elektronische Zustände).

## 2.1 Spezialfall $E_g = E_u$

$$\mathcal{H} = \left( -\frac{\omega}{2} d^2/dQ^2 + \frac{\omega}{2} Q^2 \right) \mathbf{1} + \begin{pmatrix} E & \lambda Q \\ \lambda Q & E \end{pmatrix} \quad (11)$$

Die adiabatische Potentiale folgen aus (9):

$$W_{1,2} = \frac{1}{2} \omega Q^2 + E \pm \lambda |Q| \quad (12)$$

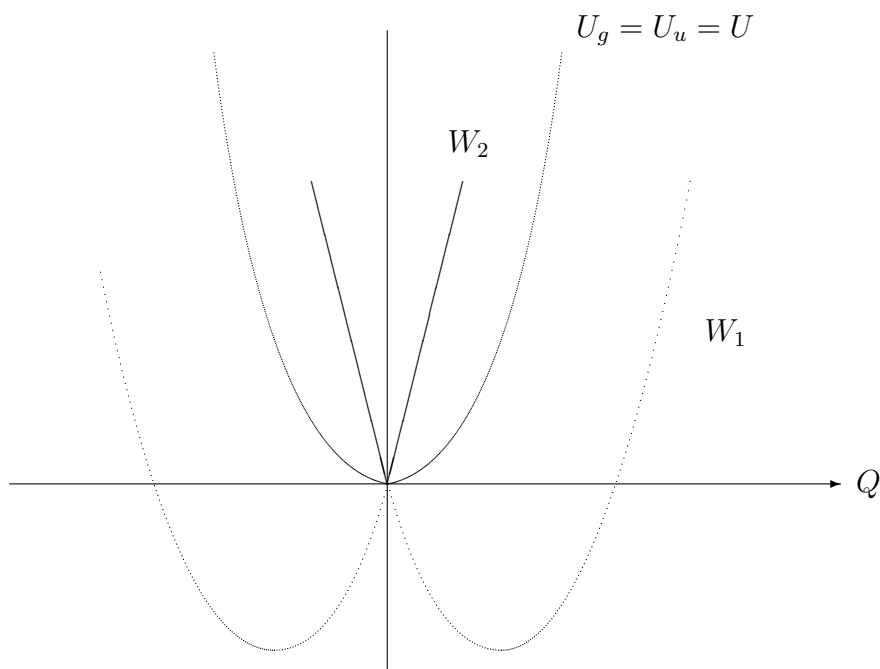


Abb. VII.2

Man beachte, daß  $W_1, W_2$  stark anharmonisch sind, obwohl die diabatischen Potentiale harmonisch sind.

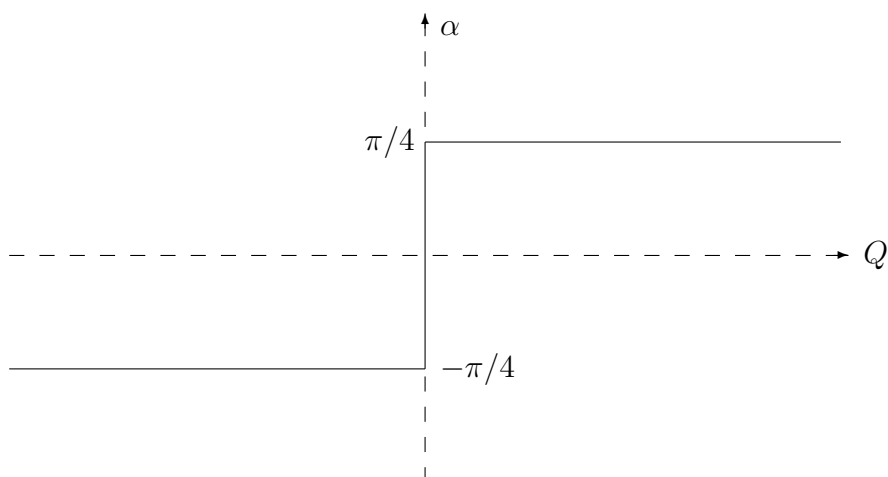
Wie bereits diskutiert, ist das Minimum von  $W_1$  immer bei reduzierter Symmetrie: wir haben stets Symmetriebrechung. Wegen der Entartung  $E_g = E_u$  ist das System instabil

gegenüber vibronischer Kopplung.

Es ist instruktiv, für diesen Spezialfall  $\mathbf{S}(Q)$  und  $\alpha(Q)$  explizit zu bestimmen:

$$\begin{aligned}\alpha(Q) &= \frac{1}{2} \arctan \frac{2\lambda Q}{E_g - E_u} \quad \text{s. oben} \\ &= \frac{1}{2} \arctan(\pm\infty)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\alpha(Q) &= \begin{cases} \pi/4, & Q > 0 \\ -\pi/4, & Q < 0 \end{cases} \\ \alpha'(Q) &= \frac{\pi}{2} \delta(Q) \\ \alpha''(Q) &= \frac{\pi}{2} \delta'(Q)\end{aligned}$$



$\alpha(Q)$  ist also unstetig bei  $Q = 0$ .

Für das nichtdiagonale Kopplungselement  $\Lambda_{12}$  in der adiabatischen Darstellung folgt mit

$$\alpha' = (\pi/2)\delta(Q) \quad , \quad \alpha'' = (\pi/2)\delta'(Q)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{\omega\pi}{4} \delta'(Q) + \frac{\omega\pi}{2} \delta(Q) d/dQ$$

Kopplungselement divergiert bei  $Q = 0$ . Wir erwarten daher sehr starke nichtadiabatische Effekte.

Der vorliegende Spezialfall erlaubt eine triviale exakte Lösung. Dazu betrachten wir die Transformation

$$\mathbf{T} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

und bilden

$$\mathcal{H}' = \mathbf{T}^+ \mathcal{H} \mathbf{T}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{T}^+ \begin{pmatrix} E & \lambda Q \\ \lambda Q & E \end{pmatrix} \mathbf{T} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E - \lambda Q & E + \lambda Q \\ -E + \lambda Q & E + \lambda Q \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} E - \lambda Q & 0 \\ 0 & E + \lambda Q \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Da  $\mathbf{T}$  unabhängig von  $Q$  im Gegensatz zu  $\mathbf{S}$ , ist  $[T_K, \mathbf{T}] = 0$ , und

$$\boxed{\mathcal{H}' = \left( -\frac{\omega}{2} d^2/dQ^2 + \frac{\omega}{2} Q^2 \right) \mathbf{1} + \begin{pmatrix} E - \lambda Q & 0 \\ 0 & E + \lambda Q \end{pmatrix}} \quad (13)$$

$\mathcal{H}$  ist äquivalent zu  $\mathcal{H}'$ , denn das Spektrum ist invariant gegen eine unitäre Transformation: es gilt allgemein

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\Psi &= E\Psi \\ S^+ \mathcal{H} S S^+ \Psi &= E S^+ \Psi \\ \mathcal{H}' \Psi' &= E \Psi' \quad \text{mit } \Psi' = S^+ \Psi \end{aligned}$$

d.h.  $\mathcal{H}'$  hat dieselben Eigenwerte wie  $\mathcal{H}$ .

Wir haben also neben der diabatischen und adiabatischen Darstellung noch eine dritte Darstellung gefunden. Wie wir sehen werden, handelt es sich um eine nicht-symmetrie-adaptierte diabatische Darstellung.

Anschaulich:

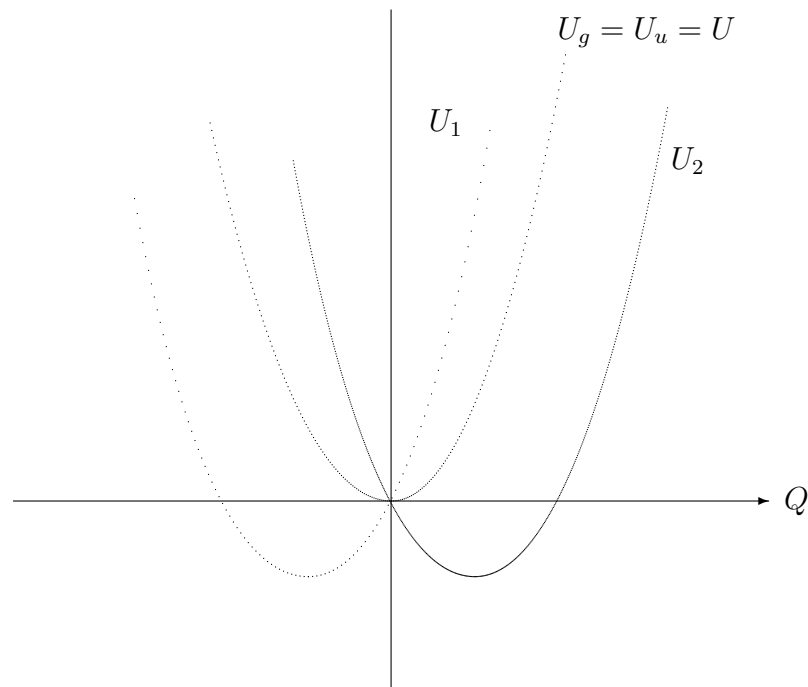


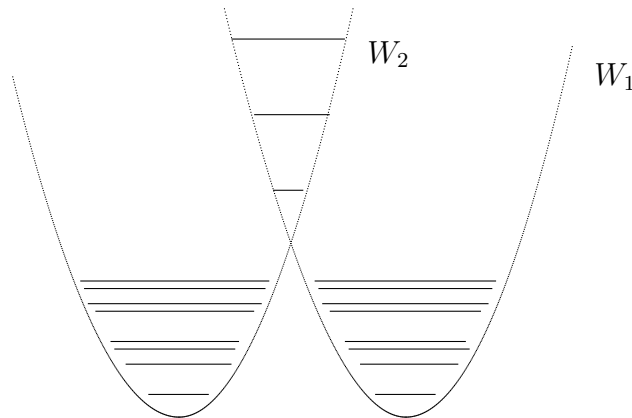
Abb. VII.3

Da  $\mathcal{H}$  diagonal ist, ist die Berechnung des Spektrums trivial: entkoppelte Zustände. Wir haben jeweils einen geshifteten harmonischen Oszillator. Dieses Problem haben wir bereits gelöst: Poisson-Verteilung für die Franck-Condon-Faktoren. Das Absorptionsspektrum ist

$$\begin{aligned}
 I(\omega) &= I_1(\omega) + I_2(\omega) \\
 I_1(\omega) = I_2(\omega) &= \sum_v |S_{0v}|^2 \delta(\omega - E + a\omega - v\omega) \\
 |S_{0v}|^2 &= a^v / v! e^{-a} \quad , \quad a = \frac{1}{2}(\lambda/\omega)^2
 \end{aligned}
 \tag{14}$$



Beachte: Das adiabatische Spektrum würde ganz anders aussehen. Anschaulich:



Völliger Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung wegen singulärer Kopplung  $\Lambda$  bei  $Q = 0$ .

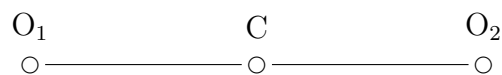
Die exakte Lösung entspricht einer Umdefinition der adiabatischen Potentialkurven

$$\left. \begin{array}{l} U_1 = W_1 \\ U_2 = W_2 \end{array} \right\} Q < 0 \qquad \left. \begin{array}{l} U_1 = W_2 \\ U_2 = W_1 \end{array} \right\} Q > 0$$

Kreuzende statt nichtkreuzende Potentialkurven. Die Symmetrie ist gebrochen;  $U_1, U_2$  sind unsymmetrisch zu  $Q = 0$ , während  $W_1, W_2$  symmetrisch sind.

Ein Anwendungsbeispiel: 01s-Core-Ionisierung von  $\text{CO}_2$

einfachstes symmetrisches viel-  
atomiges Molekül mit symmetrie-  
äquivalenten Core-Orbitalen:



Wir betrachten Photoelektronenspektroskopie der 01s-Core-Orbitale  $1\sigma_g, 1\sigma_u$ :

$$\psi_{1\sigma_g} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$\psi_{1\sigma_u} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$

$\varphi_1$ : 1s-Atomorbital von  $\text{O}_1$

$\varphi_2$ : 1s-Atomorbital von  $\text{O}_2$

Für die Ionisierungsenergien gilt in sehr guter Näherung

$$E_{1\sigma_g} = E_{1\sigma_u} = E$$

Wir haben also 2 entartete elektronische Zustände von  $\Sigma_g$  und  $\Sigma_u$  Symmetrie, und wir haben die antisymmetrische Streckmode  $Q_u$  von  $\Sigma_u$ -Symmetrie. Wegen  $\Sigma_g \times \Sigma_u \times \Sigma_u = \Sigma_g$  koppelt diese die beiden Zustände. Wenn wir symmetrische Streckmode und Biegeschwingung weglassen, haben wir genau das Modell (11).

Die Transformation  $T$  entspricht der Transformation  $\psi_g, \psi_u$  auf  $\varphi_1, \varphi_2$ , d.h. lokalisierte, nichtsymmetrische Core-Orbitale. Die Potentiale  $U_1, U_2$  entsprechen den Zuständen "Loch links" und "Loch rechts"

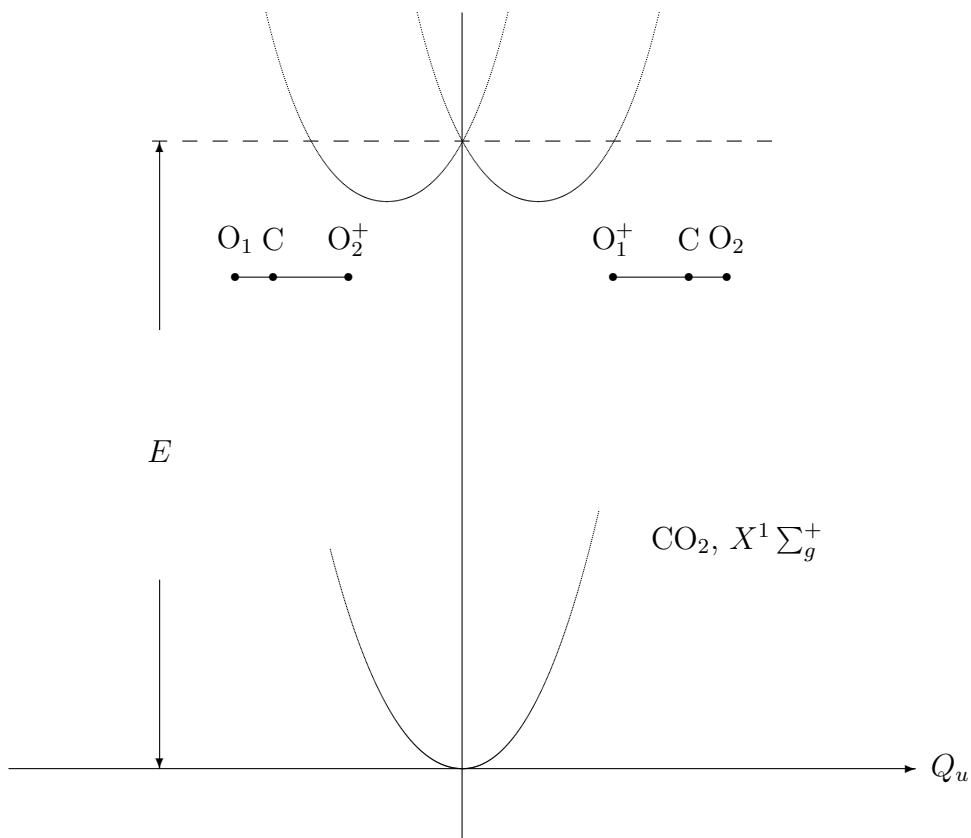


Abb. VII.4

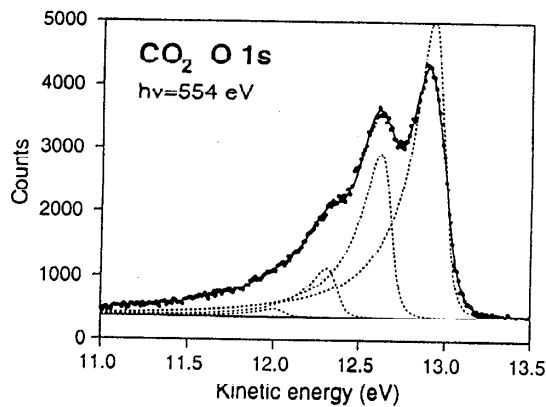
CO<sub>2</sub> wird unsymmetrisch bei 01s-Ionisierung !

Poisson-Verteilung für die Anregung der antisymmetrischen Streckschwingung wird experimentell beobachtet. Dies ist ein vibronisches Problem, gewissermaßen ein eindimensionaler Jahn-Teller-Effekt. Einfachstes Beispiel für Symmetriebrechung durch vibronische Kopplung.

## Vibrationally Resolved O 1s Photoelectron Spectrum of CO<sub>2</sub>: Vibronic Coupling and Dynamic Core-Hole Localization

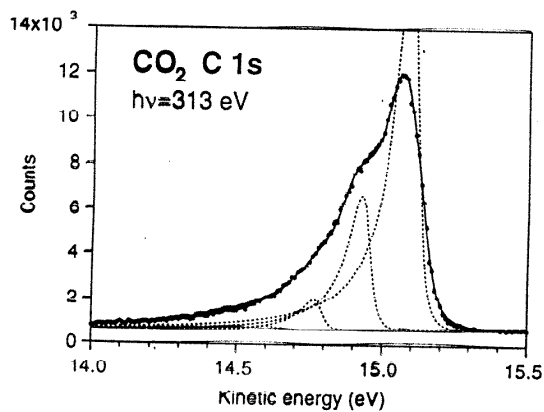
A. Kivimäki,\* B. Kempgens, K. Maier, H.m. Köppe, M.N. Piancastelli,† M. Neeb, and A.M. Bradshaw  
*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany*

(Received 12 November 1996)



symm.  
Streck

Fig. 2. The C 1s photoelectron spectrum of CO<sub>2</sub> measured at a photon energy of 313 eV (points). Dashed lines show the individual fitted vibrational lines before convolution with the instrumental function. The solid line represents the final fit



asymm.  
Streck

Fig. 1. The vibrationally resolved O 1s photoelectron spectrum of CO<sub>2</sub> measured at a photon energy of 554 eV (points). Dashed lines show the individual fitted vibrational lines before convolution with the instrumental function. The solid line represents the final fit

Abb. VII.5

## 2.2 Grenzfall $|E_g - E_u| \gg \lambda$ (vibronische Störungstheorie)

In diesem Grenzfall ist die Born-Oppenheimer-Näherung gut, d.h.  $\Lambda$  stellt eine kleine Störung dar. Wir können also  $\Lambda$  in der adiabatischen Darstellung in Störungstheorie behandeln. Rechnerisch ist es jedoch einfacher, Störungstheorie in der diabatischen Darstellung zu betrachten, d.h. Entwicklung nach Potenzen von  $\lambda/|E_g - E_u|$ . Dies ist die sogenannte "vibronische Störungstheorie", die sehr oft Anwendung findet. Wir wollen sie an dem vorliegenden Beispiel diskutieren.

Wir schreiben

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$$

$$\mathcal{H}_0 = \left( -\frac{\omega}{2} d^2/dQ^2 + \frac{\omega}{2} Q^2 \right) \mathbf{1} + \begin{pmatrix} E_g & 0 \\ 0 & E_u \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H}_1 = \begin{pmatrix} 0 & \lambda Q \\ \lambda Q & 0 \end{pmatrix}$$

und betrachten  $\mathcal{H}_1$  als kleine Störung.

Die elektronischen Zustände bezeichnen wir mit  $g, u$ , die Schwingungszustände mit  $v$ .

Mit der Notation  $S = (i, v)$ ,  $i = g, u$ ,  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$  ist

$$\boxed{\begin{aligned} |\Psi_S^{(1)}\rangle &= |\Psi_S^{(0)}\rangle + \sum_{S' \neq S} \frac{\langle \Psi_{S'}^{(0)} | \mathcal{H}_1 | \Psi_S^{(0)} \rangle}{E_S^{(0)} - E_{S'}^{(0)}} |\Psi_{S'}^{(0)}\rangle \\ E_S^{(2)} &= E_S^{(0)} + \sum_{S' \neq S} \frac{|\langle \Psi_{S'}^{(0)} | \mathcal{H}_1 | \Psi_S^{(0)} \rangle|^2}{E_S^{(0)} - E_{S'}^{(0)}} \end{aligned}} \quad (15)$$

Allgemeine Formeln der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie.  $|\Psi_S^{(1)}\rangle$ : Wellenfunktion in erster Ordnung;  $E_S^{(2)}$ : Energie in zweiter Ordnung. Die Energiekorrektur in 1. Ordnung

$$E_S^{(1)} = \langle \Psi_S^{(0)} | \mathcal{H}_1 | \Psi_S^{(0)} \rangle$$

verschwindet, da  $\mathcal{H}_1$  keine Diagonalelemente besitzt. Es ist

$$\begin{aligned} |\Psi_S^{(0)}\rangle &= |\Phi_i\rangle |v\rangle, \quad i = g, u \\ E_S^{(0)} &= E_i + (v + 1/2)\omega \end{aligned}$$

Beachte, daß der Index  $S = (i, v)$  von  $|\Psi_S^{(1)}\rangle$  nur die Zuordnung zu  $|\Psi_S^{(0)}\rangle$  kennzeichnet.  $|\Psi_S^{(1)}\rangle$  ist eine Mischung von  $|\Phi_g\rangle$  und  $|\Phi_u\rangle$  sowie von Schwingungswellenfunktion  $|v\rangle$ : vibronische Wellenfunktion.

Die nichtverschwindenden Matrixelemente sind

$$\langle \Psi_{gv}^{(0)} | \mathcal{H}_1 | \Psi_{uv'}^{(0)} \rangle = \langle \Psi_{uv}^{(0)} | \mathcal{H}_1 | \Psi_{gv'}^{(0)} \rangle = \lambda \langle v | Q | v' \rangle$$

Also

$$\begin{aligned} |\Psi_{gv}^{(1)}\rangle &= |\Phi_g\rangle |v\rangle + \lambda \sum_{v'} \frac{\langle v' | Q | v \rangle}{\Delta + (v - v')\omega} |\Phi_u\rangle |v'\rangle \\ |\Psi_{uv}^{(1)}\rangle &= |\Phi_u\rangle |v\rangle + \lambda \sum_{v'} \frac{\langle v' | Q | v \rangle}{-\Delta + (v - v')\omega} |\Phi_g\rangle |v'\rangle \end{aligned}$$

wobei

$$\Delta = E_g - E_u$$

Für den harmonischen Oszillator gilt

$$\langle v' | Q | v \rangle = \sqrt{v/2} \delta_{v',v-1} + \sqrt{(v+1)/2} \delta_{v',v+1} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} |\Psi_{gv}^{(1)}\rangle &= |\Phi_g\rangle |v\rangle + \frac{\lambda\sqrt{v/2}}{\Delta + \omega} |\Phi_u\rangle |v-1\rangle + \frac{\lambda\sqrt{(v+1)/2}}{\Delta - \omega} |\Phi_u\rangle |v+1\rangle \\ |\Psi_{uv}^{(1)}\rangle &= |\Phi_u\rangle |v\rangle + \frac{\lambda\sqrt{v/2}}{-\Delta + \omega} |\Phi_g\rangle |v-1\rangle + \frac{\lambda\sqrt{(v+1)/2}}{-\Delta - \omega} |\Phi_g\rangle |v+1\rangle \end{aligned}$$

Struktur der vibronischen Wellenfunktion: Mischung von  $|\Phi_g\rangle$  und  $|\Phi_u\rangle$  und verschiedenen  $v$ 's.

Die Rechnung für die Energieniveaus geht ganz analog:

$$E_{gv}^{(2)} = E_g + (v + 1/2)\omega + \sum_{v'} \frac{\lambda^2 \langle v' | Q | v \rangle^2}{\Delta + (v - v')\omega}$$

$$E_{uv}^{(2)} = E_u + (v + 1/2)\omega + \sum_{v'} \frac{\lambda^2 \langle v' | Q | v \rangle^2}{-\Delta + (v - v')\omega}$$

$E_{gv}^{(2)} = E_g + (v + 1/2)\omega + \frac{\lambda^2 v/2}{\Delta + \omega} + \frac{\lambda^2 (v + 1)/2}{\Delta - \omega}$ $E_{uv}^{(2)} = E_u + (v + 1/2)\omega + \frac{\lambda^2 v/2}{-\Delta + \omega} + \frac{\lambda^2 (v + 1)/2}{-\Delta - \omega}$
---

$$(\Delta \pm \omega \approx \Delta)$$

Veränderung der Energieniveaus durch vibronische Kopplung: Die Niveaus im oberen Zustand werden nach oben geschoben, die Niveaus im unteren Zustand nach unten. Konsistent mit dem Bild der Abstoßung der Potentialkurven. Im oberen Zustand vergrößert sich die Schwingungsfrequenz, im unteren verkleinert sie sich gegenüber dem elektronischen Grundzustand. Wird tatsächlich häufig beobachtet und ist ein wichtiges Indiz für vibronische Kopplung.

Intensitäten:

Die praktische Bedeutung dieser Formeln liegt vor allem in folgender Situation: wir betrachten optische Absorption aus dem Grundzustand von  $A_g$ -Symmetrie in die vibronisch gekoppelten angeregten Zustände. Die optischen Übergangsmomente sind  $\mu_g, \mu_u$  für die elektronischen Zuständen  $\Phi_g, \Phi_u$

$$\vec{\mu}_g = \langle \Phi_0 | \vec{\mu} | \Phi_g \rangle$$

$$\vec{\mu}_u = \langle \Phi_0 | \vec{\mu} | \Phi_u \rangle$$

$|\Phi_0 \rangle$  : elektronischer Grundzustand

Molekül-Strahlungs-Wechselwirkung  $\mathcal{H}_{int} \sim \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}$

Natürlich ist  $\mu_g = 0$  (keine  $g - g$ -Übergänge).

Das Matrixelement für Absorption in Schwingungszustände von  $\Phi_g$  ist in 1. Ordnung in  $\mathcal{H}_1$ :

$$\begin{aligned} \langle 0 | \langle \Phi_0 | Hint | \Psi_{gv}^{(1)} \rangle &\sim \langle 0 | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}_g | v \rangle + \frac{\lambda \sqrt{v/2}}{\Delta + \omega} \langle 0 | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}_u | v - 1 \rangle \\ &+ \frac{\lambda \sqrt{(v+1)/2}}{\Delta - \omega} \langle 0 | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}_u | v + 1 \rangle \end{aligned}$$

Mit  $\vec{\mu}_g \equiv 0$  und  $\vec{\mu}_u(Q) = \text{const.}$  (Condon-Näherung in der diabatischen Basis) wird

$$\boxed{\langle 0 | \langle \Phi_0 | Hint | \Psi_{gv}^{(1)} \rangle \sim \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\lambda}{\Delta + \omega} (\vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}_u) \delta_{v,1}} \quad (17)$$

Das Quadrat von (19) gibt die Intensität der Linie im Spektrum. Die zugehörige Energie ist

$$\begin{aligned} E_{g1}^{(2)} &= E_g + \frac{3}{2}\omega + \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\Delta + \omega} + \frac{\lambda^2}{\Delta - \omega} \\ &\sim E_g + \frac{3}{2}\omega + \frac{3}{2}\lambda^2/\Delta \quad \text{für } |\Delta| \gg \omega \end{aligned}$$

$$\boxed{E_{g1}^{(2)} \sim E_g + \frac{3}{2}(\omega + \lambda^2/\Delta)} \quad (18)$$

Dies ist die Fundamentalschwingung der vibronischen aktiven Mode  $Q$ .

Ohne vibronische Kopplung wäre der optische Übergang nach  $\Phi_g$  verboten. Die vibronische Wechselwirkung mischt Komponenten von  $\Phi_u$  bei (siehe oben) und liefert damit das nichtverschwindende Übergangsmoment (19): "vibronisches oder Herzberg-Teller intensity borrowing". Es wird das  $v = 1$ -Niveau (und darauf aufbauend Progressionen in totalsymmetrischen Schwingungen) bevölkert. Die Fundamentalfrequenz von  $Q$  ist entweder vergrößert ( $\Delta > 0$ ) oder verkleinert ( $\Delta < 0$ ), siehe (20). Sehr häufiger Effekt in hochsymmetrischen Molekülen, insbesondere mit Inversionssymmetrie. Beispiel:  $S_0 \rightarrow S_1$  in Benzol, d.h.  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ . Dipolverboten; wird erlaubt durch Wechselwirkungen mit



höheren elektronischen Zuständen.

Vibronische Kopplung führt zu Nicht-Condon-Effekt !

Nicht-Condon-Ansatz erklärt aber nicht Frequenzänderungen !

### 2.3 Numerische Lösung des vibronischen Problems

Wir haben bisher 2 Grenzfälle diskutiert, nämlich  $\Delta = E_g - E_u = 0$  und  $|\Delta| \gg \lambda$ . Im 1. Fall war das Problem exakt lösbar. Für kleine  $\Delta/\omega$  wäre auch Störungstheorie in dieser Größe möglich. Für große  $\Delta$  ist Störungstheorie in  $\lambda/\Delta$  eine gute Näherung.

Im Zwischenbereich  $\lambda \approx \Delta$  und  $\lambda \approx \omega$  gibt es keine analytische Lösung des Problems. Es gibt jedoch einfache und effiziente numerische Verfahren zur Lösung des Problems. Wir wollen dies für unser Modellproblem als Vorbereitung für den Jahn-Teller-Effekt, der ähnlich behandelt wird, studieren.

Wir stellen  $\mathcal{H}$  in einer vollständigen Basis von Elektronen- und Schwingungszuständen dar

Basis:

$$|g, v \rangle = |\Phi_g \rangle |v \rangle$$

$$|u, v \rangle = |\Phi_u \rangle |v \rangle$$

$$\sum_{i=g,u} \sum_{v=0}^{\infty} |i, v \rangle \langle i, v| = 1$$

für das 2-Zustands-Problem

Die Matrixelemente von  $\mathcal{H}$  sind

$$\begin{aligned} \langle g, v | \mathcal{H} | g, v' \rangle &= (v + \frac{1}{2})\omega \delta_{vv'} + E_g \delta_{vv'} \\ \langle u, v | \mathcal{H} | u, v' \rangle &= (v + \frac{1}{2})\omega \delta_{vv'} + E_u \delta_{vv'} \\ \langle g, v | \mathcal{H} | u, v' \rangle &= \langle u, v | \mathcal{H} | g, v' \rangle = \lambda \langle v | Q | v' \rangle \\ &= \lambda \sqrt{v/2} \delta_{v',v-1} + \lambda \sqrt{(v+1)/2} \delta_{v',v+1} \end{aligned}$$

		<i>g</i>	<i>u</i>	<i>u</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>u</i>	<i>u</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>u</i>
		<i>g</i> ,0	<i>u</i> ,0	<i>g</i> ,1	<i>u</i> ,1	<i>g</i> ,2	<i>u</i> ,2	<i>g</i> ,3	<i>u</i> ,3	<i>g</i> ,4	<i>u</i> ,4
<i>g</i>	<i>g</i> ,0	$E_g + \frac{\omega}{2}$	0	0	$\sqrt{\frac{1}{2}}\lambda$	0	0	0	0	0	0
<i>u</i>	<i>u</i> ,0	0	$E_u + \frac{\omega}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\lambda$	0	0	0	0	0	0	0
<i>u</i>	<i>g</i> ,1			$E_g + \frac{3}{2}\omega$	0	0	$\lambda$	0	0	0	0
<i>g</i>	<i>u</i> ,1			0	$E_u + \frac{3}{2}\omega$	$\lambda$	0	0	0	0	0
<i>g</i>	<i>g</i> ,2					$E_g + \frac{5}{2}\omega$	0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}\lambda$	0	0
<i>u</i>	<i>u</i> ,2					0	$E_u + \frac{5}{2}\omega$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\lambda$	0	0	0
<i>u</i>	<i>g</i> ,3							$E_g + \frac{7}{2}\omega$	0	0	$\sqrt{2}\lambda$
<i>g</i>	<i>u</i> ,3							0	$E_u + \frac{7}{2}\omega$	$\sqrt{2}\lambda$	0
<i>g</i>	<i>g</i> ,4									$E_g + \frac{9}{2}\omega$	0
<i>u</i>	<i>u</i> ,4									0	$E_u + \frac{9}{2}\omega$

"Band-Matrix"

Abb. VII.6

Wir können das Säkularproblem weiter vereinfachen, wenn wir die Symmetrie der vibronischen Zustände berücksichtigen

Es ist

$$\begin{aligned}
 |\Phi_g\rangle |v\rangle &= \text{gerade} && \text{wenn } v \text{ gerade} \\
 |\Phi_g\rangle |v\rangle &= \text{ungerade} && \text{wenn } v \text{ ungerade} \\
 |\Phi_u\rangle |v\rangle &= \text{ungerade} && \text{wenn } v \text{ gerade} \\
 |\Phi_u\rangle |v\rangle &= \text{gerade} && \text{wenn } v \text{ ungerade}
 \end{aligned}$$

Zustände verschiedener Symmetrie können nicht wechselwirken, d.h.  $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi' \rangle = 0$  wenn  $|\Psi\rangle$  und  $|\Psi'\rangle$  von verschiedener Symmetrie. An unserer Matrix  $\mathcal{H}$  sofort zu verifizieren.

$\mathcal{H}$  zerfällt damit in 2 Matrizen  $\mathcal{H}_g$  und  $\mathcal{H}_u$

$\mathcal{H}_g$  enthält alle vibronischen Zustände mit gerader Symmetrie

$\mathcal{H}_u$  enthält alle vibronischen Zustände mit ungerader Symmetrie

Wir erhalten:

$\mathcal{H}_g$	$g, 0$	$u, 1$	$g, 2$	$u, 3$	$g, 4$
$g, 0$	$E_g + \frac{\omega}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\lambda$	0	0	0
$u, 1$		$E_u + \frac{3}{2}\omega$	$\sqrt{\frac{2}{2}}\lambda$	0	0
$g, 2$			$E_g + \frac{5}{2}\omega$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\lambda$	0
$u, 3$				$E_u + \frac{7}{2}\omega$	$\sqrt{\frac{4}{2}}\lambda$

$\mathcal{H}_u$	$u, 0$	$g, 1$	$u, 2$	$g, 3$	$u, 4$
$u, 0$	$E_u + \frac{\omega}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\lambda$	0	0	0
$g, 1$		$E_g + \frac{3}{2}\omega$	$\sqrt{\frac{2}{2}}\lambda$	0	0
$u, 2$			$E_u + \frac{5}{2}\omega$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\lambda$	0
$g, 3$				$E_g + \frac{7}{2}\omega$	$\sqrt{\frac{4}{2}}\lambda$

Abb. VII.7

$\mathcal{H}_u$  unterscheidet sich von  $\mathcal{H}_g$  durch die Substitution  $E_g \leftrightarrow E_u$ .

Die Lösung der vibronischen Schrödingergleichung führt auf das Eigenwertproblem der Matrix  $\mathcal{H}$ . Wir zeigen dies nochmals explizit

Die Schrödingergleichung

$$(\mathcal{H} - E)|\Psi\rangle = 0$$

wird mit

$$\sum_{iv} |i, v\rangle \langle i, v| = 1 \quad , \quad i = g, u$$

$$\sum_{i'v'} \langle i, v | (\mathcal{H} - E) | i', v' \rangle \langle i', v' | \Psi \rangle = 0$$

$$\langle i, v | \mathcal{H} | i', v' \rangle = \mathcal{H}_{iv, i'v'}$$

$$\langle i, v | \Psi \rangle = C_{iv}$$

Mit

$$\mathcal{H} = \{H_{iv, i'v'}\} \quad (\text{Matrix})$$

$$\mathbf{C} = \{C_{iv}\} \quad (\text{Vektor})$$

$$\boxed{(\mathcal{H} - E\mathbf{1})\mathbf{C} = 0}$$

Mit  $N$  Schwingungszuständen  $v = 0, 1, 2, \dots, N - 1$ :

$$\mathcal{H} = 2N \times 2N - \text{Matrix}$$

$$\mathbf{C} = 2N - \text{Vektor}$$

$$\mathcal{H}_g = N \times N - \text{Matrix} \quad , \quad \mathbf{C}_g = N - \text{Vektor}$$

$$\mathcal{H}_u = N \times N - \text{Matrix} \quad , \quad \mathbf{C}_u = N - \text{Vektor}$$

Die Eigenwerte (vibronische Energieniveaus) folgen aus

$$\begin{array}{l} \det(\mathcal{H}_g - E\mathbf{1}) = 0 \\ \det(\mathcal{H}_u - E\mathbf{1}) = 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{reell-symmetrische} \\ \text{Matrizen} \end{array}$$

Die Eigenfunktionen sind durch die Eigenvektoren gegeben

$$\begin{array}{l} |\Psi_g\rangle = \sum_{iv} C_{iv}^{(g)} |\Phi_i\rangle |v\rangle \\ |\Psi_u\rangle = \sum_{iv} C_{iv}^{(u)} |\Phi_i\rangle |v\rangle \end{array}$$

Die Matrizen  $\mathcal{H}_g, \mathcal{H}_u$  sind tridiagonal.

Bekanntes Problem der numerischen Analysis. Sehr effiziente Algorithmen für die Diagonalisierung von Trigonal-Matrizen vorhanden.

Schließlich betrachten wir noch die Übergangsamplitude für Absorption in die vibronischen Zustände:

$$\langle 0 | \langle \Phi_0 | \mathcal{H}_{int} | \Psi \rangle \sim \sum_{iv} \langle 0 | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}_i | v \rangle C_{iv}$$

mit  $\vec{\mu}_i = \langle \Phi_0 | \vec{\mu} | \Phi_i \rangle, i = g, u$

In Condon-Näherung,  $\vec{\mu}(Q) = \text{const.}$ :

$$\langle 0 | \langle \Phi_0 | \mathcal{H}_{int} | \Psi \rangle \sim (\vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}_g) C_{g0} + (\vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}_u) C_{u0}$$

$\{C_{g0}\}$ : erste Zeile der Eigenvektormatrix von  $\mathcal{H}_g$

$\{C_{u0}\}$ : erste Zeile der Eigenvektormatrix von  $\mathcal{H}_u$

Wir benötigen also nur die 1. Zeile der Eigenvektormatrix für die Berechnung der Intensitäten (für Absorption aus dem Schwingungsgrundzustand).

Einziges Problem in der Praxis: Konvergenz der Ergebnisse mit  $N$  (Trunkierungsfehler).

Abschließend wollen wir die Ergebnisse an einem numerischen Beispiel illustrieren, insbesondere die Abhängigkeit der vibronischen Effekte vom Energieabstand  $\Delta = |E_g - E_u|$  der Zustände. Aus einem konkreten Beispiel ( $C_4H_4^+$ ) mit  $\omega = 736 \text{ cm}^{-1} \approx 0.09 \text{ eV}$  greifen wir die 3 Fälle  $\Delta = 0$ ,  $\Delta = 0.4 \text{ eV}$  und  $\Delta = 0.8 \text{ eV}$  heraus.  $\lambda$  hat jeweils den Wert  $0.225 \text{ eV}$ .

Abb. VII.9:

$\Delta = 0$  ist der bereits diskutierte exakt lösbare Fall. Wir sehen nochmals den vollständigen Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung !

Abb. VII.10:

$\Delta = 0.4 \text{ eV}$ : Dies ist ein Beispiel, wo es keine kleine Größe gibt, d.h.  $\lambda/\Delta \approx 1$  und  $\lambda/\omega \approx 1$ . Wir erkennen moderate Nicht-Born-Oppenheimer-Effekte, insbesondere für den oberen elektronischen Zustand.

Abb. VII.11:

$\Delta = 0.08 \text{ eV}$ : Dies entspricht bereits dem adiabatischen Limes  $\lambda/\Delta \ll 1$ . Die adiabatische Näherung ist exzellent, Nicht-Born-Oppenheimer-Effekte sind praktisch vernachlässigbar.

Jeweils von oben nach unten: Franck-Condon-Näherung, adiabatische Näherung, exakte vibronische Rechnung. Die adiabatische Näherung schließt Herzberg-Teller-intensity-borrowing mit ein und ist für  $\lambda/\Delta \ll 1$  besser als die Franck-Condon-Näherung.

$$\omega \simeq 0.1 \text{ eV}$$

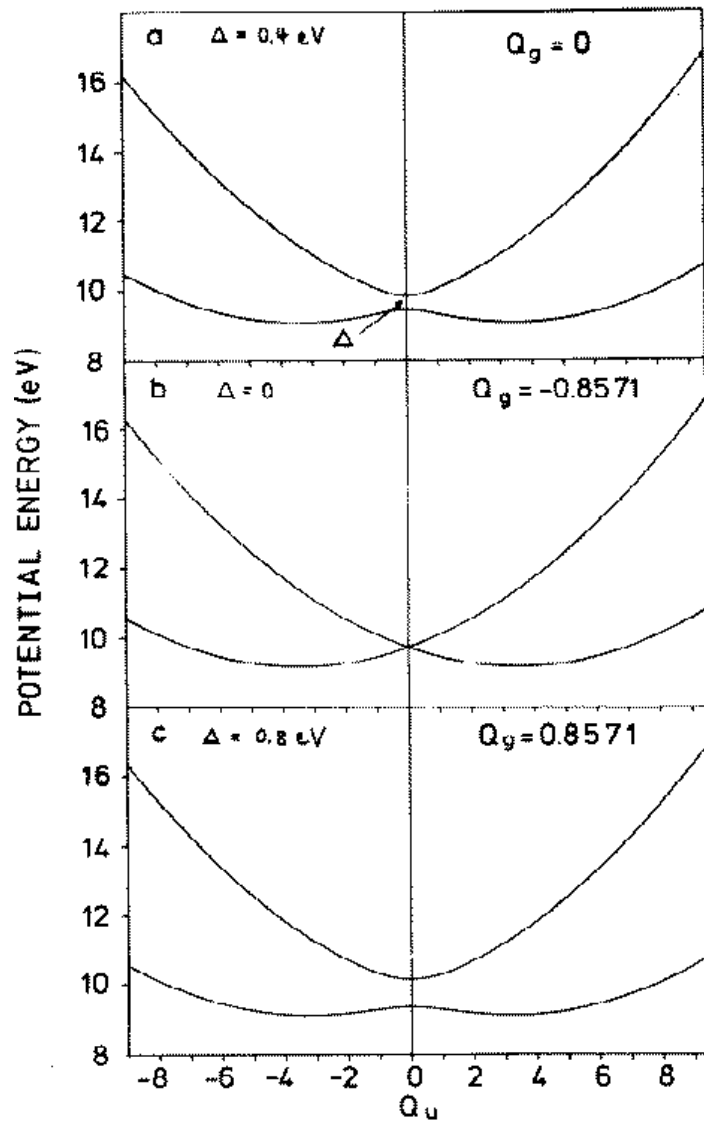


Abb. VII.8



$$\Delta = 0$$

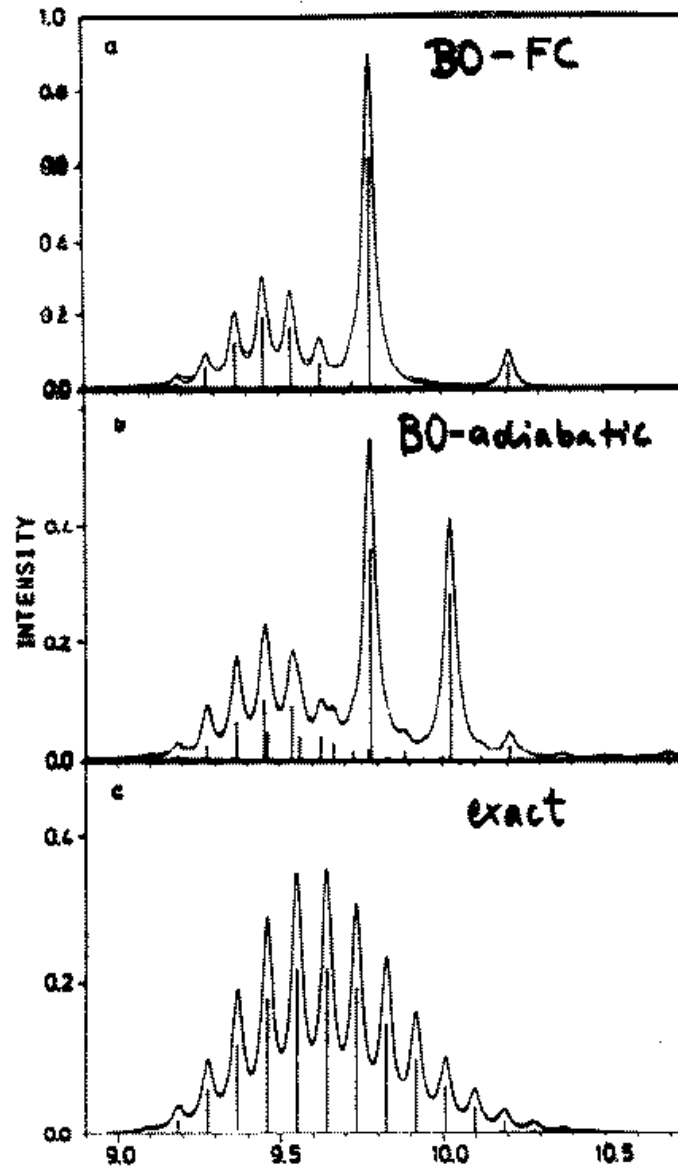


Abb. VII.9

$$\Delta = 0.4 \text{ eV}$$

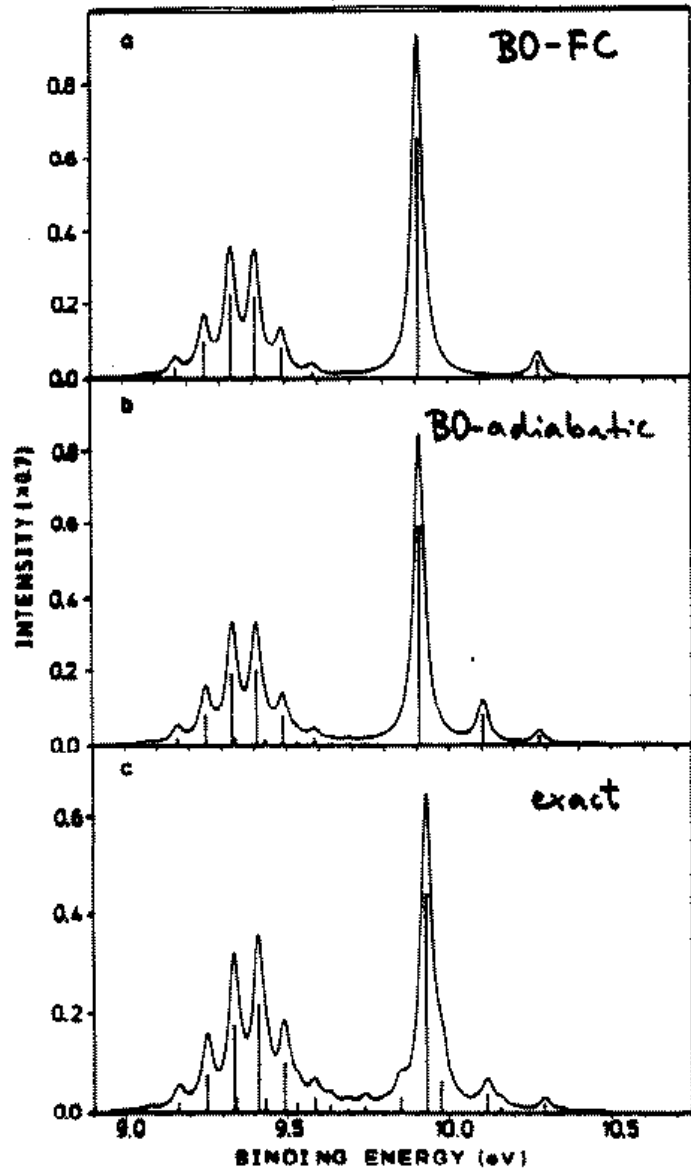


Abb. VII.10

$$\Delta = 0.8 \text{ eV}$$

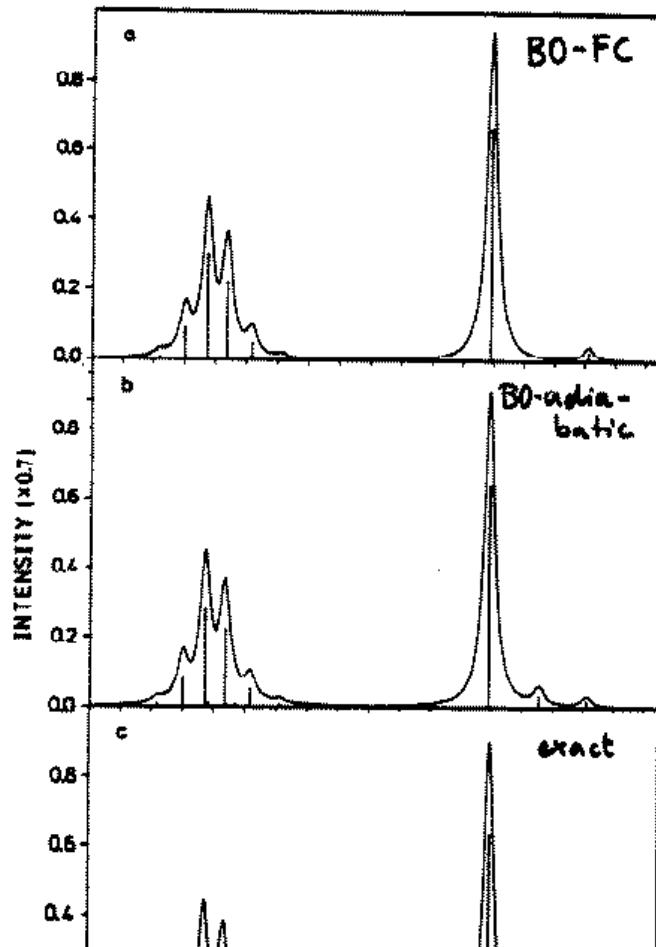


Abb. VII.11

## Teil VIII

# Der Jahn-Teller-Effekt

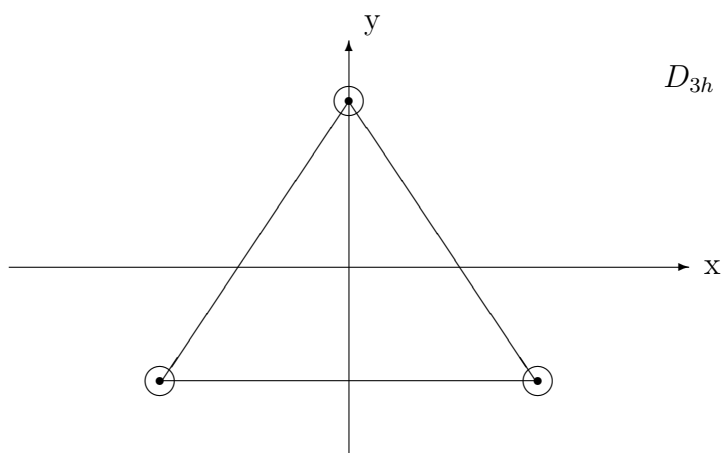
Unter dem Jahn-Teller(JT)-Effekt versteht man die vibronische Wechselwirkung der Komponenten entarteter elektronischer Zustände in nichtlinearen Molekülen. In entarteten Zuständen linearer Moleküle ( $\Pi, \Delta$ , etc.) tritt der Renner-Teller-Effekt auf. Mit wenigen Ausnahmen ( $E$ -Zustände in tetragonalen Gruppen, z.B.  $C_{4v}, D_{4h}$ ) sind die Jahn-Teller-aktiven Schwingungsmoden ebenfalls entartet.

Der häufigste Fall ist die vibronische Wechselwirkung der Komponenten eines  $E$ -Zustands über eine  $E$ -Schwingungsmode, der sogenannten  $E \times E$ -Jahn-Teller-Effekt. Bei  $T$ -Zuständen sind in der Regel sowohl  $T$ - wie  $E$ -Moden vibronisch aktiv. Man spricht von  $T \times E$ ,  $T \times T$ , bzw.  $T \times (E \times T)$ -Jahn-Teller-Effekt. Wir wollen hier in erster Linie den  $E \times E$ -Jahn-Teller-Effekt als den generischen Fall eingehend diskutieren.

Für den Jahn-Teller-Effekt in  $T$ -Zuständen sei auf die angegebene Literatur verwiesen.

# 1 Der Hamiltonoperator

$E$ -Darstellungen treten in Symmetriegruppen mit mindestens einer drei- oder höherzähligen Drehachse auf. Wir wollen zur Einführung in das Problem den einfachsten Fall betrachten, nämlich eine dreizählige Achse, also z.B.  $C_{3v}$  oder  $D_{3h}$ . Das einfachst denkbare System wäre ein elektronischer  $E$ -Zustand in einem Molekül aus 3 Atomen, die ein gleichseitiges Dreieck bilden, z.B.  $H_3$ ,  $Li_3$ ,  $Na_3$ , etc.



In einem solchen Molekül haben wir, wie auch in  $NH_3$  oder  $BF_3$ , eine entartete Schwingungsmode von  $E$ -Symmetrie. Die Komponenten transformieren sich wie  $(x, y)$  und wir bezeichnen sie mit  $Q_x, Q_y$ . Es ist zweckmäßig, Polarkoordinaten in der  $x, y$ -Ebene einzuführen

$$Q_x = \rho \cos \varphi \quad , \quad Q_y = \rho \sin \varphi$$

Weiter definieren wir

$$Q_+ = Q_x + iQ_y = \rho(\cos \varphi + i \sin \varphi) = \rho e^{i\varphi}$$

$$Q_- = Q_x - iQ_y = \rho(\cos \varphi - i \sin \varphi) = \rho e^{-i\varphi}$$

Betrachten wir nun die Operation  $C_3$ : es ist (Drehung um  $2\pi/3$ )

$$C_3 Q_x = \cos(2\pi/3)Q_x - \sin(2\pi/3)Q_y$$

$$C_3 Q_y = \sin(2\pi/3)Q_x + \cos(2\pi/3)Q_y$$

Damit

$$\begin{aligned} C_3 Q_+ &= \cos(2\pi/3)Q_x - \sin(2\pi/3)Q_y + i \sin(2\pi/3)Q_x + i \cos(2\pi/3)Q_y \\ &= e^{2\pi i/3} Q_x + i e^{2\pi i/3} Q_y \\ &= e^{2\pi i/3} Q_+ \end{aligned}$$

Entsprechend:

$$C_3 Q_- = e^{-2\pi i/3} Q_-$$

Drehung um  $2\pi/3$  bewirkt also Multiplikation der komplexen Koordinaten mit dem komplexen Phasenfaktor  $e^{\pm 2\pi i/3}$ .

( $Q_{\pm}$  transformieren sich nach eindimensionalen irreduziblen Darstellungen in  $C_3$ ,  $Q_x, Q_y$  nach einer zweidimensionalen irreduziblen Darstellung)

Die Komponenten des elektronischen  $E$ -Zustands transformieren sich ebenfalls wie  $(x, y)$  und wir bezeichnen sie mit  $\psi_x, \psi_y$ . wir führen komplexe Funktionen ein

$$\begin{aligned} \psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_x + i\psi_y) \\ \psi_- &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_x - i\psi_y) \end{aligned}$$

(der Faktor  $1/\sqrt{2}$  folgt daraus, daß sowohl  $\psi_x, \psi_y$  wie  $\psi_+, \psi_-$  normiert sein sollen)

Bei Drehung um  $(2\pi/3)$  folgt genau wie oben

$$C_3 \psi_{\pm} = e^{\pm 2\pi i/3} \psi_{\pm}$$

Die  $Q_{\pm}$  und  $\psi_{\pm}$  sind die der Symmetrie des Problems am besten angepaßten Koordinaten und elektronischen Basisfunktionen.

Die Bestimmung des Jahn-Teller-Hamiltonoperators in der diabatischen Basis beruht auf folgenden zwei Konzepten:

- (i) Taylor-Entwicklung um die Referenzgeometrie  $Q_+ = Q_- = 0$
- (ii) Symmetrie-Auswahlregeln bezüglich der Symmetrie-Operation  $C_3$

Die Darstellung des elektronischen Hamiltonoperators ( $T_K \equiv 0$ ) in der elektronischen Basis  $|\psi_+ \rangle, |\psi_- \rangle$  ist

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{el} = & |\psi_+ \rangle \mathcal{H}_{++} \langle \psi_+| + |\psi_- \rangle \mathcal{H}_{--} \langle \psi_-| \\ & + |\psi_+ \rangle \mathcal{H}_{+-} \langle \psi_-| + |\psi_- \rangle \mathcal{H}_{-+} \langle \psi_+| \end{aligned} \quad (*)$$

mit

$$\mathcal{H}_{++} = \int d\mathbf{r} \psi_+^* \mathcal{H}_{el} \psi_+$$

Betrachten wir den ersten Term und entwickeln  $\mathcal{H}_{++}$  in eine Taylorreihe:

$$\mathcal{H}_{++} = W^{(0)} + W_+^{(1)} Q_+ + W_-^{(1)} Q_- + \frac{1}{2} W_{++}^{(2)} Q_+^2 + \frac{1}{2} W_{--}^{(2)} Q_-^2 + W_{+-}^{(2)} Q_+ Q_- + \dots$$

mit Koeffizienten  $W^{(0)}, W_{\pm}^{(1)}, W_{++}^{(2)}$ , etc.

Bei Anwendung von  $C_3$  muß jeder einzelne Term von (\*) invariant sein. Es ist

$$\begin{aligned} C_3 |\psi_+ \rangle \langle \psi_+| &= e^{+2\pi i/3} e^{-2\pi i/3} |\psi_+ \rangle \langle \psi_+| \\ &= |\psi_+ \rangle \langle \psi_+| \end{aligned}$$

Also kann nur  $W^{(0)}$  und  $W_{+-}^{(2)}$  von null verschieden sein:

$$\mathcal{H}_{++} = W^{(0)} + W_{+-}^{(2)} Q_+ Q_-$$

Auf dieselbe Weise erhält man

$$\mathcal{H}_{--} = W^{(0)} + W_{+-}^{(2)} Q_+ Q_-$$

Aus Symmetriegründen müssen die Entwicklungskoeffizienten von  $\mathcal{H}_{++}$  und  $\mathcal{H}_{--}$  identisch sein.

Es bleibt das Nichtdiagonalelement

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{+-} &= \int d\mathbf{r} \psi_+^* \mathcal{H}_{el} \psi_- = V^{(0)} + V_+^{(1)} Q_+ + V_-^{(1)} Q_- \\ &\quad + \frac{1}{2} V_{++}^{(2)} Q_+ Q_+ + \frac{1}{2} V_{--}^{(2)} Q_- Q_- + V_{+-}^{(2)} Q_+ Q_-\end{aligned}$$

Unter der Wirkung von  $C_3$  multipliziert sich der Term  $|\psi_+ \rangle \langle \psi_-|$  in (\*) mit

$$e^{+2\pi i/3} \times e^{+2\pi i/3} = e^{4\pi i/3} = e^{-2\pi i/3}$$

$$\text{da } e^{6\pi i/3} = 1$$

Damit  $\mathcal{H}_{el}$  invariant ist, muß

$$V^{(0)} = V_-^{(1)} = V_{++}^{(2)} = V_{+-}^{(2)} = 0$$

sein, d.h.

$$\mathcal{H}_{+-} = V_+^{(1)} Q_+ + \frac{1}{2} V_{--}^{(2)} Q_- Q_-$$

Wir haben damit die von null verschiedenen Koeffizienten bestimmt. Wir führen die bequemeren Abkürzungen ein:

$$W^{(0)} = 0 \quad (\text{willkürlicher Energienullpunkt})$$

$$W_{+-}^{(2)} = \omega/2$$

$$V_+^{(1)} = \kappa$$

$$V_{--}^{(2)} = g$$

Damit haben wir für die Darstellung von  $\mathcal{H}_{el}$  in der elektronischen Basis  $\psi_+, \psi_-$  die Matrix:

$$\mathcal{H}_{el} = \frac{\omega}{2} Q_+ Q_- \mathbf{1} + \begin{pmatrix} 0 & \kappa Q_+ + \frac{1}{2} g Q_-^2 \\ \kappa Q_- + \frac{1}{2} g Q_+^2 & 0 \end{pmatrix}$$



oder mit  $Q_+ = \rho e^{i\varphi}, Q_- = \rho e^{-i\varphi}$

$$\mathcal{H}_{el} = \frac{\omega}{2}\rho^2\mathbf{1} + \begin{pmatrix} 0 & \kappa\rho e^{i\varphi} + \frac{1}{2}g\rho^2 e^{-2i\varphi} \\ \kappa\rho e^{-i\varphi} + \frac{1}{2}g\rho^2 e^{2i\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

Dies ist offensichtlich eine diabatische Darstellung, denn  $\mathcal{H}_{el}$  ist nichtdiagonal.

Den vollständigen  $E \times E$ -Jahn-Teller-Hamiltonoperator erhalten wir, indem wir den kinetischen Energie-Operator der Kernbewegung hinzufügen:

$$T_K = -\frac{\omega}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial Q_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial Q_y^2} \right)$$

In Polarkoordinaten  $(\rho, \varphi)$  lautet  $T_K$

$$T_K = -\frac{\omega}{2\rho^2} \left( \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

$$\boxed{\mathcal{H} = (T_K + \frac{\omega}{2}\rho^2)\mathbf{1} + \begin{pmatrix} 0 & \kappa\rho e^{i\varphi} + \frac{1}{2}g\rho^2 e^{-2i\varphi} \\ \kappa\rho e^{-i\varphi} + \frac{1}{2}g\rho^2 e^{2i\varphi} & 0 \end{pmatrix}} \quad (1)$$

Der Term  $\kappa\rho e^{i\varphi}$  heißt lineare Jahn-Teller-Kopplung.

Der Term  $\frac{1}{2}g\rho^2 e^{-2i\varphi}$  heißt quadratische Jahn-Teller-Kopplung.

## 2 Adiabatische Potentialflächen und Wellenfunktionen

In der Form (1) ist der Jahn-Teller-Hamiltonian am einfachsten aus Symmetriebetrachtungen herzuleiten und auch am geeignetsten für die Berechnung des Spektrums, ansonsten aber ziemlich unanschaulich. Für ein besseres Verständnis des Problems betrachten wir nun die adiabatische Darstellung.

Die adiabatischen Potentialflächen folgen aus

$$\det \begin{pmatrix} -\lambda & X \\ X^* & -\lambda \end{pmatrix} = 0 \quad , \quad X = \kappa\rho e^{i\varphi} + \frac{1}{2}g\rho^2 e^{-2i\varphi}$$

also

$$\lambda^2 - |X|^2 = 0$$

$$\lambda_{1,2} = \pm |X|$$

Damit

$$\begin{aligned} V_{1,2} &= \frac{\omega}{2}\rho^2 + \lambda_{1,2} = \frac{\omega}{2}\rho^2 \pm |\kappa\rho e^{i\varphi} + \frac{1}{2}g\rho^2 e^{-2i\varphi}| \\ V_{1,2} &= \frac{\omega}{2}\rho^2 \pm |\kappa\rho + \frac{1}{2}g\rho^2 e^{-3i\varphi}| \end{aligned} \quad (2)$$

In den meisten Fällen ist der quadratische Jahn-Teller-Kopplungsterm klein gegen den linearen. Wenn wir  $g = 0$  setzen, erhalten wir die Potentialflächen des linearen Jahn-Teller-Effekts:

$$\boxed{V_{1,2} = \frac{\omega}{2}\rho^2 \pm \kappa\rho} \quad (g = 0) \quad (3)$$

Sogenannter "Mexikaner Hut", siehe Abb. VIII. 1.

In dieser Näherung ist die Fläche rotationssymmetrisch, d.h. unabhängig von  $\varphi$ . Diese Fläche ist der Prototyp des allgemeinen Konzepts der "konischen Durchschneidung von Potentialflächen". 2-dimensionale Erweiterung des entarteten  $g$ - $u$ -Problems !

Mit quadratischem Kopplungsterm haben wir

$$V_{1,2} = \frac{\omega}{2}\rho^2 \pm \sqrt{\kappa^2\rho^2 + \frac{1}{4}g^2\rho^4 + g\kappa\rho^3 \cos(3\varphi)}$$

Für kleine Auslenkungen ist der  $\rho^4$ -Term vernachlässigbar:

$$V_{1,2} \approx \frac{\omega}{2}\rho^2 \pm \kappa\rho\sqrt{1 + \frac{g}{\kappa}\rho \cos(3\varphi)}$$

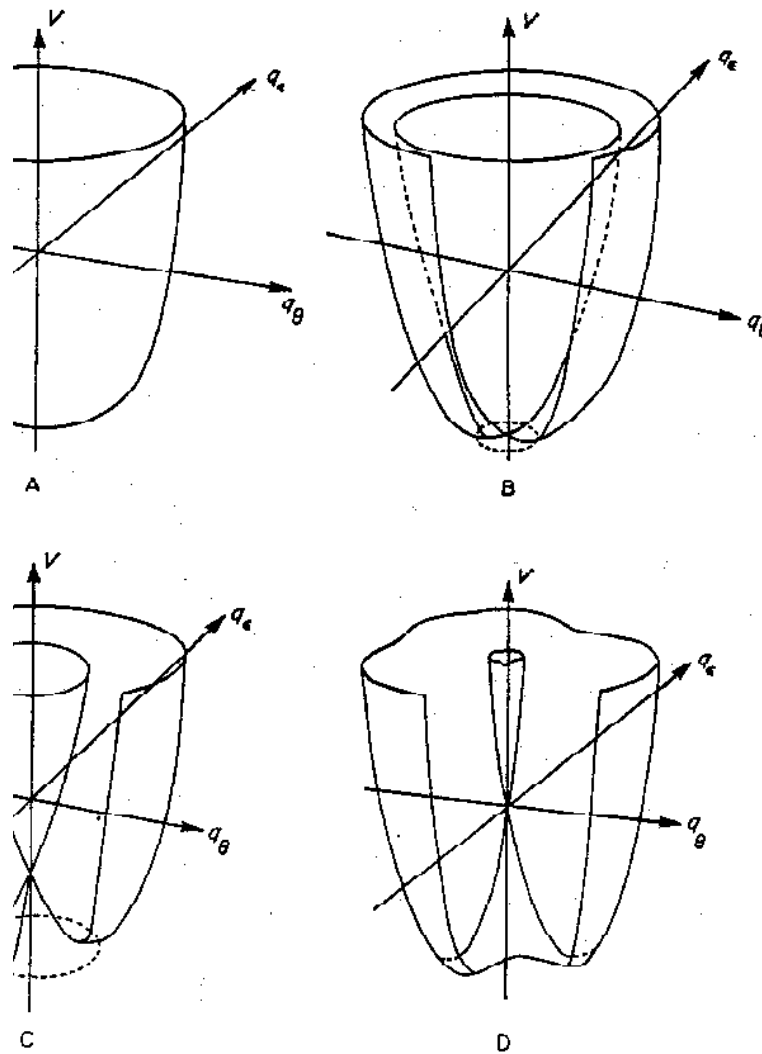


Figure 3.3 Potential surfaces in the  $q_0, q_\epsilon$ -plane for the four stages A-D of the text. The nature of the low-energy vibronic states is commented on briefly.

- A. Two coinciding paraboloids of revolution.
- B. Two potential surfaces slightly separated, except at  $q_0 = q_\epsilon = 0$  where they coincide. Low energy motion is in the proximity of this point.
- C. Deep potential trough in lower potential. Low energy motion is around or near this trough. The point  $q_0 = q_\epsilon = 0$  is rarely touched.
- D. Lower surface has three minima (as in Figure 3.2(b)) in which the low energy motion is concentrated.

Abb. VIII. 1

Entwicklung der Wurzel:

$$\boxed{V_{1,2} \approx \frac{\omega}{2}\rho^2 \pm [\kappa\rho + \frac{1}{2}g\rho^2 \cos(3\varphi)]} \quad (4)$$

Die Potentialfläche des linearen und quadratischen-Jahn-Teller-Effekts hat eine dreizählige Symmetrie. Die untere Fläche hat 3 Minima und 3 Sattelpunkte, siehe Abb. VIII.1.

Für die Berechnung der adiabatischen Wellenfunktionen und der nichtadiabatischen Kopplung beschränken wir uns der Einfachheit halber auf den linearen Jahn-Teller-Effekt. Wie beim  $g-u$ -Problem haben wir

$$\mathbf{S}^+ \begin{pmatrix} 0 & \kappa\rho e^{i\varphi} \\ \kappa\rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \mathbf{S} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$$

mit  $\lambda_1 = \kappa\rho$ ,  $\lambda_2 = -\kappa\rho$ .

Bestimmung der Eigenvektoren:

(a) Zu  $\lambda_1$ :

$$\begin{pmatrix} -\kappa\rho & \kappa\rho e^{i\varphi} \\ \kappa\rho e^{-i\varphi} & -\kappa\rho \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{21} \end{pmatrix} = 0$$

$$-S_{11} + e^{i\varphi} S_{21} = 0$$

$$S_{21} = e^{-i\varphi} S_{11}$$

Mit

$$S_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi/2} \quad : \quad S_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\varphi/2}$$

(b) Zu  $\lambda_2$ :

$$\begin{pmatrix} +\kappa\rho & \kappa\rho e^{i\varphi} \\ \kappa\rho e^{-i\varphi} & +\kappa\rho \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{12} \\ S_{22} \end{pmatrix} = 0$$

$$e^{-i\varphi} S_{12} + S_{22} = 0$$

Mit 
$$S_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\varphi/2} \quad : \quad S_{12} = -\frac{1}{\sqrt{2}} e^{+i\varphi/2}$$

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & -e^{i\varphi/2} \\ e^{-i\varphi/2} & e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Die adiabatischen Wellenfunktionen  $\psi_{1,2}^{ad}$  erhalten wir aus den diabatischen Wellenfunktionen  $\psi_{\pm}$  gemäß

$$\begin{pmatrix} \psi_1^{ad} \\ \psi_2^{ad} \end{pmatrix} = \mathbf{S}^+ \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{S}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} & e^{i\varphi/2} \\ -e^{-i\varphi/2} & e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \psi_1^{ad} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-i\varphi/2} \psi_+ + e^{i\varphi/2} \psi_-) \\ \psi_2^{ad} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-e^{-i\varphi/2} \psi_+ + e^{i\varphi/2} \psi_-) \end{aligned} \quad (6)$$

Wenn wir  $\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_x + i\psi_y)$ ,  $\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_x - i\psi_y)$  einsetzen, erhalten wir

$$\begin{aligned} \psi_1^{ad} &= \cos(\varphi/2)\psi_x + \sin(\varphi/2)\psi_y \\ i\psi_2^{ad} &= -\sin(\varphi/2)\psi_x + \cos(\varphi/2)\psi_y \end{aligned} \quad (6')$$

Interessant ist die Abhängigkeit der adiabatischen Wellenfunktion von  $\varphi/2$ . Bei einem Umlauf um  $2\pi$  um  $\rho = 0$  geht  $\psi_{1,2}^{ad}$  nicht in sich über; es ist

$$\begin{aligned} \psi_1^{ad}(2\pi) &= -\psi_1^{ad}(0) \\ \psi_2^{ad}(2\pi) &= -\psi_2^{ad}(0) \end{aligned}$$

Erst bei einem Umlauf von  $4\pi$  gehen die  $\psi^{ad}$  in sich über. Dieses Verfahren gilt generell für zweidimensionale konische Durchschneidungen. Beispiel für "Berry's Phase".

Schließlich berechnen wir den nichtadiabatischen Kopplungsoperator  $\mathbf{\Lambda}$ . Dies wird erheblich dadurch vereinfacht, daß  $\mathbf{S}$  nur vom Winkel  $\varphi$  abhängt, d.h. wir brauchen nur den Term

$$-\frac{\omega}{2\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

von  $T_K$  zu betrachten. Nach Definition ist

$$\mathbf{\Lambda} = -\mathbf{S}^+[T_K, \mathbf{S}]$$

Zweimaliges Differenzieren:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial\varphi} \mathbf{S} &= \frac{\partial}{\partial\varphi} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & -e^{i\varphi/2} \\ e^{-i\varphi/2} & e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i/2 e^{i\varphi/2} & -i/2 e^{i\varphi/2} \\ -i/2 e^{-i\varphi/2} & -i/2 e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix} + \mathbf{S} \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \mathbf{S} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} (i/2)^2 e^{i\varphi/2} & -(i/2)^2 e^{i\varphi/2} \\ (-i/2)^2 e^{-i\varphi/2} & (-i/2)^2 e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix} \\ &\quad + 2 \frac{1}{\sqrt{2}} (i/2) \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & -e^{i\varphi/2} \\ -e^{-i\varphi/2} & -e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial\varphi} + \mathbf{S} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \\ \left[ \frac{\partial}{\partial\varphi^2}, \mathbf{S} \right] &= -\frac{1}{4} \mathbf{S} + i \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & -e^{i\varphi/2} \\ -e^{-i\varphi/2} & -e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \mathbf{S}^+ \left[ \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}, \mathbf{S} \right] &= -\frac{1}{4} \underbrace{\mathbf{S}^+ \mathbf{S}}_1 + \frac{i}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} & e^{i\varphi/2} \\ -e^{-i\varphi/2} & e^{i\varphi/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & -e^{i\varphi/2} \\ -e^{-i\varphi/2} & -e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix}}_{\begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 & -1 \end{pmatrix}} \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \mathbf{S}^+ \left[ \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}, \mathbf{S} \right] &= \begin{pmatrix} -1/4 & 0 \\ 0 & -1/4 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial\varphi} \end{aligned}$$

Der nichtadiabatische Kopplungsoperator ist also

$$\begin{aligned}\mathbf{\Lambda} &= -\mathbf{S}^+[T_K, \mathbf{S}] \\ \mathbf{\Lambda} &= \frac{\omega}{2\rho^2} \mathbf{S}^+ \left[ \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}, \mathbf{S} \right] \\ \mathbf{\Lambda} &= -\frac{\omega}{2\rho^2} \begin{pmatrix} +1/4 & i\partial/\partial\varphi \\ i\partial/\partial\varphi & +1/4 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (7)$$

Beachte die Divergenz von  $\mathbf{\Lambda}$  bei  $\rho = 0$ . Die Born-Oppenheimer-Näherung bricht also im Jahn-Teller-Fall singulär zusammen. Deshalb ist die diabatische Basis hier die bessere Darstellung. Die Kernbewegung auf den adiabatischen Flächen  $V_1, V_2$  ist durch (7) stark gekoppelt. Deshalb haben die Schwingungsenergieniveaus der adiabatischen Flächen im allgemeinen keine physikalische Bedeutung.

Jahn-Teller-Hamiltonoperator in adiabatischer Darstellung:

$$\mathcal{H}' = \begin{pmatrix} T_K + \omega/2\rho^2 + \kappa\rho & 0 \\ 0 & T_K + \omega/2\rho^2 - \kappa\rho \end{pmatrix} + \frac{\omega}{2\rho^2} \begin{pmatrix} 1/4 & i\partial/\partial\varphi \\ i\partial/\partial\varphi & 1/4 \end{pmatrix}$$

### 3 Das Jahn-Teller-Theorem

Wir haben am Beispiel eines  $E$ -Zustands in einem Molekül mit 3-zähliger Achse den Jahn-Teller-Hamiltonoperator (1) hergeleitet und wichtige Eigenschaften diskutiert. Die Form von (1) ist weitgehend generell und gilt für alle Symmetriegruppen mit  $E$ -Darstellungen (außer  $C_{4v}, D_{4h}$ ). (1) ist also der generelle  $E \times E$ -Jahn-Teller-Hamiltonian.

Ein wichtiger Aspekt des Jahn-Teller-Problems folgt aus den adiabatischen Potentialflächen (2,3). Man sieht, daß die untere Fläche

$$V_1 = \frac{\omega}{2}\rho^2 - \kappa\varphi$$

stets das Minimum bei  $\rho \neq 0$  besitzt, d.h. bei reduzierter Symmetrie. Wenn wir noch quadratische Kopplung betrachten, d.h.

$$V_1 \approx \frac{\omega}{2}\rho^2 - \kappa\varphi - \frac{1}{2}\frac{g}{\kappa}\rho \cos(3\varphi)$$

sehen wir, daß die untere Fläche drei äquivalente Minima besitzt. Daß diese Verzerrung generell auftritt, ist die Aussage des Jahn-Teller-Theorems:

Jedes nichtlineare Molekül in einem elektronisch entarteten Zustand ist instabil gegen Verzerrung, die die Entartung in erster Ordnung aufhebt.

Bei  $E$ -Zuständen sind es in der Regel  $E$ -Moden, die die Entartung aufheben. Die gruppentheoretische Auswahlregel für den Jahn-Teller-Effekt ist

$$\boxed{(\Gamma(\psi))^2 \times \Gamma(Q) \supset \Gamma_A} \quad (8)$$

wobei  $\Gamma(\psi)$  die irreduzible Darstellung des elektronischen Zustands und  $\Gamma(Q)$  die irreduzible Darstellung der Schwingungsmode ist. Für den  $E \times E$ -Jahn-Teller-Effekt also

$$\boxed{(E)^2 \times E \supset \Gamma_A \quad \text{bzw.} \quad (E)^2 \supset E}$$

Das Jahn-Teller-Theorem sagt also, daß es in allen nichtlinearen Molekülen mindestens eine Mode gibt, die (8) erfüllt. Eine gewisse Ausnahme bilden die tetragonalen Gruppen, in denen nichtentartete Moden von  $B$ -Symmetrie aktiv sind, d.h.

$$(E)^2 \times B \supset \Gamma_A \quad (C_{4v}, D_{4h})$$

Entsprechende Überlegungen gelten für  $T$ -Zustände in tetraedrischen und kubischen Gruppen. Eine Ausnahme bilden lediglich die entarteten Zustände von linearen Molekülen, die in 2. Ordnung in der Winkelauslenkung aufspalten (Renner-Teller-Effekt).

Die Verzerrung der adiabatischen Potentialflächen nennt man oft den statischen Jahn-Teller-Effekt. Diese Diskussion ist insbesondere für Festkörper (Kristalle) und Übergangsmetallkomplexe sinnvoll. In der Molekülspektroskopie interessiert mehr der sogenannte



dynamische Jahn-Teller-Effekt, d.h. die Berechnung der Energieniveaus und Übergangsintensitäten für den Jahn-Teller-Hamiltonian (1).

## 4 Berechnung des Spektrums

Wie schon beim eindimensionalen  $g-u$ -Kopplungsproblem, lassen sich Energieeigenwerte und Übergangsintensitäten i.a. nur numerisch berechnen. Entscheidend für die Vereinfachung dieses Problems (und für die Interpretation von experimentellen Spektren) ist die Existenz einer Erhaltungsgröße beim linearen Jahn-Teller-Effekt. Diese Erhaltungsgröße ist der vibronische Drehimpuls

$$\mathbf{L} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (g=0) \quad (9)$$

Wir verifizieren, daß  $\mathbf{L}$  mit  $\mathcal{H}$  (für  $g=0$ ) kommutiert. Es ist

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} & 0 \\ 0 & \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{i} \kappa \rho i e^{i\varphi} \\ \frac{1}{i} \kappa \rho (-i) e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} + \dots$$

$$\left[ \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}, T_K + \frac{1}{2} \omega \rho^2 \right] = 0$$

$$\left[ \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{1}, \mathcal{H} \right] = \begin{pmatrix} 0 & \kappa \rho e^{i\varphi} \\ -\kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \kappa \rho e^{i\varphi} \\ -\kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

Also

$$\left[ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} 0 & -\kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

Da  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  unabhängig von  $\rho, \varphi$  ist und mit  $\mathbf{1}$  kommutiert, ist

$$\left[ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \mathcal{H} \right] = \begin{pmatrix} 0 & -\kappa\rho e^{i\varphi} \\ \kappa\rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

Damit

$$\boxed{[\mathbf{L}, \mathcal{H}] = 0} \quad (10)$$

$\frac{1}{i}\partial/\partial\varphi$  ist der Schwingungsdrehimpuls; die Matrix  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  beschreibt den elektronischen Drehimpuls. Aus obiger Rechnung sieht man, daß keiner von beiden erhalten ist; nur der vibronische Drehimpuls ist Erhaltungsgröße.

Wir können also die exakten Eigenfunktionen nach Eigenwerten von  $\mathbf{L}$  klassifizieren. Die Eigenwerte von  $\mathbf{L}$  sind halbzahlig (s. (9)) da die Eigenwerte von  $-i\partial/\partial\varphi$  ganzzahlig sind. Also

$$L\psi_j = j\psi_j, \quad j = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2 \dots$$

Insbesondere können in der Entwicklung von  $\psi_j$  nach Basisfunktionen nur solche Funktionen mit festem  $j$  auftreten. Als Basisfunktionen wählen wir

$$\begin{aligned} |\psi_+; nl\rangle &= |\psi_+\rangle |nl\rangle \\ |\psi_-; nl\rangle &= |\psi_-\rangle |nl\rangle \end{aligned} \quad (11)$$

Dabei sind  $|nl\rangle$  die Eigenzustände des 2-dimensionalen isotropen harmonischen Oszillators

$$\boxed{\left\{ -\frac{\omega}{2\rho^2} \left( \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + \frac{\omega}{2} \rho^2 - \epsilon_n \right\} |nl\rangle = 0} \quad (12a)$$

mit 
$$\epsilon_n = \hbar\omega(n+1), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (12b)$$

$$l = -n, -n+2, \dots, n-2, n$$

(beachte:  $n$  gerade  $\rightarrow l$  gerade ;  $n$  ungerade  $\rightarrow l$  ungerade)

Es ist

$$L|\psi_+; nl \rangle = (l - 1/2)|\psi_+ \rangle |nl \rangle$$

$$L|\psi_-; nl \rangle = (l + 1/2)|\psi_- \rangle |nl \rangle$$

Zur Aufstellung der Matrixdarstellung von  $\mathcal{H}$  benötigen wir die Matrixelemente von  $\rho e^{i\varphi}$  mit den harmonischen Oszillatorfunktionen. Die nichtverschwindenden Elemente sind

$$\begin{aligned} \langle n, l | \rho e^{i\varphi} | n+1, l-1 \rangle &= \langle n+1, l-1 | \rho e^{-i\varphi} | nl \rangle \\ &= \sqrt{\frac{1}{2}(n-l+2)} \end{aligned} \quad (13a)$$

$$\begin{aligned} \langle n, l | \rho e^{-i\varphi} | n+1, l+1 \rangle &= \langle n+1, l+1 | \rho e^{i\varphi} | nl \rangle \\ &= \sqrt{\frac{1}{2}(n+l+2)} \end{aligned} \quad (13b)$$

Betrachten wir als Beispiel die Matrixdarstellung von  $\mathcal{H}$  für  $j = +1/2$ . Die in Frage kommenden Basisfunktionen sind

$$|\psi_-, 00 \rangle, |\psi_+, 11 \rangle, |\psi_-, 20 \rangle, |\psi_+, 31 \rangle, |\psi_-, 40 \rangle, \dots$$

also alle

$$|\psi_-, n0 \rangle \quad \text{mit} \quad n = 0, 2, 4 \dots$$

$$|\psi_+, nl \rangle \quad \text{mit} \quad n = 1, 3, 5 \dots$$

Nach (13) koppelt der Wechselwirkungsterm nur "+" mit "-" mit  $\Delta n = \pm 1$ ,  $\Delta l = \pm 1$ .

Mit (12, 13) erhalten wir die  $j = +1/2$ -Darstellung:

$j = +\frac{1}{2}$	$\psi_{-,00}$	$\psi_{+,11}$	$\psi_{-,20}$	$\psi_{+,31}$	$\psi_{-,40}$
$\psi_{-,00}$	$\omega$	$\kappa$	0	0	0
$\psi_{+,11}$		$2\omega$	$\kappa$	0	0
$\psi_{-,20}$			$4\omega$	$\sqrt{2}\kappa$	0
$\psi_{+,31}$				$4\omega$	$\sqrt{2}\kappa$
$\psi_{-,40}$					$5\omega$

Abb. VIII. 2

Die identische Matrix ergibt sich für  $j = -1/2$ ; wir brauchen also nur ein Vorzeichen von  $j$  zu betrachten.

Für beliebiges  $j$  liefert dieselbe Überlegung:

$j$	$\psi_{-, j - \frac{1}{2}, j - \frac{1}{2}}$	$\psi_{+, j + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}}$	$\psi_{-, j + \frac{3}{2}, j - \frac{1}{2}}$	$\psi_{+, j + \frac{5}{2}, j + \frac{1}{2}}$	$\psi_{-, j + \frac{7}{2}, j - \frac{1}{2}}$
$\psi_{-, j - \frac{1}{2}, j - \frac{1}{2}}$	$(j + \frac{1}{2})\omega$	$(j + \frac{1}{2})^{1/2}\kappa$	0	0	0
$\psi_{+, j + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}}$		$(j + \frac{3}{2})\omega$	$\kappa$	0	0
$\psi_{-, j + \frac{3}{2}, j - \frac{1}{2}}$			$(j + \frac{5}{2})\omega$	$(j + \frac{3}{2})^{1/2}\kappa$	0
$\psi_{+, j + \frac{5}{2}, j + \frac{1}{2}}$				$(j + \frac{7}{2})\omega$	$\sqrt{2}\kappa$
$\psi_{-, j + \frac{7}{2}, j - \frac{1}{2}}$					$(j + \frac{9}{2})\omega$

Kopplungsschema beim linearen Jahn-Teller-Effekt

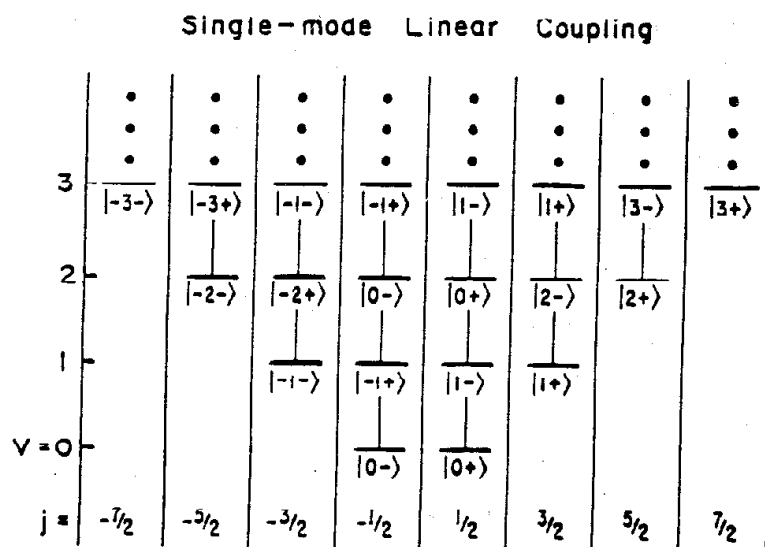


FIG. 3. The coupling scheme for harmonic oscillator basis states and a linear ( $k \neq 0$ ) distortion. Here the basis functions are labeled  $[v, l, \Lambda >$ , where  $\Lambda = \pm 1$  refers to the electronic functions  $\Psi_+$  and  $\Psi_-$ , respectively. Vertical lines indicate direct (first-order) interaction, and the basis states are further factored into noninteracting blocks labeled by the good quantum number  $j$  (see the text). The vertical axis gives the energy of the basis states (before interacting).

Whetten et al.  
JCP 84, 1270 (1986)

Abb. VIII. 4

Wie beim  $g-u$ -Problem erhalten wir eine reell-symmetrische Trigonalmatrix. Eigenwerte: vibronische Energien zum Drehimpuls  $j$ . Die Eigenvektoren liefern die vibronischen Eigenfunktionen gemäß

$$\boxed{|\psi_{j\nu}\rangle = \sum_n C_n^{j\nu(+)} |\psi_+, n, j + \frac{1}{2}\rangle + \sum_n C_n^{j\nu(-)} |\psi_-, n, j - \frac{1}{2}\rangle} \quad (14)$$

wobei  $\nu$  den vibronischen Eigenwert numeriert.

Mit den Eigenfunktionen kennen wir auch die Übergangsintensitäten. Das häufigste Beispiel ist die Absorption aus einem nichtentarteten  $A$ -Zustand in den Jahn-Teller-aktiven  $E$ -Zustand. Die Intensität des  $(j, \nu)$ -Zustands ist für  $n = l = 0$  im  $A$ -Zustand

$$I_{j\nu} = |\langle \psi_0 | \langle 0, 0 | \mathcal{H}_{int} | \psi_{j\nu} \rangle|^2$$

Einsetzen von (14)

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \langle 0, 0 | \mathcal{H}_{int} | \psi_{j\nu} \rangle &\sim \sum_n C_n^{j\nu(+)} \langle 00 | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}_+ | n, j + 1/2 \rangle \\ &+ \sum_n C_n^{j\nu(-)} \langle 00 | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}_- | n, j - 1/2 \rangle \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_+ &= \langle \psi_0 | \vec{\mu} | \psi_+ \rangle \\ \vec{\mu}_- &= \langle \psi_0 | \vec{\mu} | \psi_- \rangle = \vec{\mu}_+^* \end{aligned}$$

In Condon-Näherung ist  $\vec{\mu}_+$  konstant und wir haben

$$\begin{aligned} \langle 00 | n, j - 1/2 \rangle &= \delta_{n0} \delta_{j-1/2, 0} \\ \langle 00 | n, j + 1/2 \rangle &= \delta_{n0} \delta_{j+1/2, 0} \end{aligned}$$

d.h. nur Zustände mit  $j = \pm 1/2$  erhalten Intensität. Diese Auswahlregel für den linearen Jahn-Teller-Effekt ist eine Konsequenz der Erhaltung des vibronischen Drehimpulses. Da die Intensitäten für  $j = 1/2$  und  $j = -1/2$  gleich sind, erhalten wir schließlich

$$\boxed{I_{\pm 1/2, \nu} = 2 |\vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}|^2 |C_0^{\frac{1}{2}\nu(+)}|^2} \quad (15)$$

d.h. die erste Komponente des Eigenvektors bestimmt die Intensität der Linie im Absorptionsspektrum. Falls  $l \neq 0$  im Anfangszustand, z.B.  $n = 2, l = \pm 2$ , treten höhere Werte von  $|j|$  auf (auch bei quadratischer Jahn-Teller-Kopplung).

Damit ist die Berechnung von Jahn-Teller-Spektren auf ein numerisches Routine-Problem zurückgeführt.

## 5 Jahn-Teller-Störungstheorie

Der lineare Einmoden  $E \times E$ -Jahn-Teller-Hamiltonian ist durch den einzigen dimensionslosen Parameter  $\kappa/\omega$  charakterisiert. Für  $\kappa/\omega \ll 1$  ist Störungstheorie (vibronische Störungstheorie, s. Teil VII.2) möglich. In der allgemeineren vibronischen Störungstheorie war der kleine Parameter  $\lambda/\Delta$ , d.h.  $\lambda$  darf groß sein, wenn nur  $\Delta$  groß ist. Im Falle der Jahn-Teller-Störungstheorie muß  $\kappa$  wirklich klein sein.

Wir wenden die allgemeinen Rayleigh-Schrödinger (RS)-Formeln auf das Jahn-Teller-Problem an:

$$|\Psi_S^{(1)}\rangle = |\Psi_S^{(0)}\rangle + \sum_{S' \neq S} \frac{\langle \Psi_{S'}^{(0)} | \mathcal{H}_1 | \Psi_S^{(0)} \rangle}{E_S^{(0)} - E_{S'}^{(0)}} |\Psi_{S'}^{(0)}\rangle$$

$$E_S^{(2)} = E_S^{(0)} + \sum_{S' \neq S} \frac{|\langle \Psi_{S'}^{(0)} | \mathcal{H}_1 | \Psi_S^{(0)} \rangle|^2}{E_S^{(0)} - E_{S'}^{(0)}}$$

$$\mathcal{H}_0 = h_0 \mathbf{1} ; \quad \mathcal{H}_1 = \begin{pmatrix} 0 & \kappa \rho e^{i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

Wir betrachten nur linearen Jahn-Teller-Effekt. Quadratischer Jahn-Teller-Effekt geht völlig analog.

Mit den im vorangegangenen Abschnitt aufgestellten Hamilton-Matrizen sind die RS-



Formeln unmittelbar aufzustellen.

Betrachten wir z.B. den vibronischen Grundzustand in  $j = 1/2$ -Symmetrie. Die Energie in 2. Ordnung ist

$$E_{-,00}^{(2)} \left( j = \frac{1}{2} \right) = \omega + \sum_{nl \neq 0,0} \frac{|\langle \psi_{+,nl} | \kappa \rho e^{i\varphi} | \psi_{-,00} \rangle|^2}{\omega - (n+1)\omega}$$

Es ist also  $n = 1, l = 1$ , und  $\langle 11 | \kappa \rho e^{i\varphi} | 00 \rangle = \kappa$  und damit

$$\boxed{E_{-,00}^{(2)} \left( j = \frac{1}{2} \right) = \omega - \frac{\kappa^2}{\omega}}$$

Allgemein ist für gerade  $v = 2, 4, 6 \dots$

$$E_{-,v0}^{(2)} \left( j = \frac{1}{2} \right) = (v+1)\omega + \sum_{nl \neq v,0} \frac{\langle \psi_{+,nl} | \kappa \rho e^{i\varphi} | \psi_{-,v0} \rangle}{(v+1)\omega - (n+1)\omega}$$

$$\begin{aligned} n = v \pm 1, l = 1 : \quad & \langle v+1, 1 | \kappa \rho e^{i\varphi} | v0 \rangle = \sqrt{\frac{1}{2}(v+2)}\kappa \\ & \langle v-1, 1 | \kappa \rho e^{i\varphi} | v0 \rangle = \sqrt{\frac{1}{2}v}\kappa \end{aligned}$$

$$E_{-,v0}^{(2)} \left( j = \frac{1}{2} \right) = (v+1)\omega + \frac{\frac{1}{2}(v+2)\kappa^2}{-\omega} + \frac{\frac{1}{2}v\kappa^2}{\omega}$$

$$\boxed{E_{-,v0}^{(2)} \left( j = \frac{1}{2} \right) = (v+1)\omega - \frac{\kappa^2}{\omega}}$$

Für ungerade  $v = 1, 3, 5 \dots$  ist

$$E_{+,v1}^{(2)} \left( j = \frac{1}{2} \right) = (v+1)\omega + \sum_{nl \neq v,1} \frac{|\langle \psi_{-,nl} | \kappa \rho e^{-i\varphi} | \psi_{+,v1} \rangle|^2}{(v+1)\omega - (n+1)\omega}$$

$$\begin{aligned} n = v \pm 1, l = 0 : \quad & \langle v+1, 0 | \kappa \rho e^{-i\varphi} | v1 \rangle = \sqrt{\frac{1}{2}(v+1)}\kappa \\ & \langle v-1, 0 | \kappa \rho e^{-i\varphi} | v1 \rangle = \sqrt{\frac{1}{2}(v+1)}\kappa \end{aligned}$$

$$E_{+,v1}^{(2)} \left( j = \frac{1}{2} \right) = (v+1)\omega + \frac{\frac{1}{2}(v+1)\kappa^2}{-\omega} + \frac{\frac{1}{2}(v+1)\kappa^2}{\omega}$$

$$E_{+,v1}^{(2)}\left(j = \frac{1}{2}\right) = (v + 1)\omega$$

In der  $j = 1/2$ -Symmetrie werden also die geraden Niveaus in 2. Ordnung abgesenkt, die ungeraden nicht. Dies führt zu einer Vergrößerung des Fundamental-Spacings in  $j = 1/2$ -Symmetrie:

$$E_{+,11}^{(2)}\left(j = \frac{1}{2}\right) - E_{-,00}^{(2)}\left(j = \frac{1}{2}\right) = \omega + \frac{\kappa^2}{\omega}$$

In einem Jahn-Teller-Spektrum ist der  $v = 1$  zu  $v = 0$  Linienabstand für  $j = 1/2$ -Levels also größer als die harmonische Frequenz, der  $v = 2$  zu  $v = 1$ -Abstand entsprechend kleiner als die harmonische Frequenz.

Entsprechende Formeln ergeben sich für  $j > 1/2$ . Betrachten wir als Beispiel noch den  $j = 3/2$  ( $v = 1$ )-Zustand. Mit der  $j = 3/2$ -Hamiltonmatrix (s. Abb. VIII.3) ergibt sich

$$E_{-,11}^{(2)}(j = 3/2) = 2\omega - \frac{2\kappa^2}{\omega}$$

Der Abstand der  $v = 1, j = 3/2$  und  $v = 0, j = 1/2$  Levels ist also

$$E_{-,11}^{(2)}(j = 3/2) - E_{-,00}^{(2)}(j = 1/2) = \omega - \frac{\kappa^2}{\omega}$$

Der Abstand der  $v = 1, j = 3/2$ -Linie zum vibronischen Ursprung ist also kleiner als die harmonische Frequenz.

Die Aufspaltung der  $v = 1, j = 1/2$  und  $v = 1, j = 3/2$ -Linien wird häufig als Jahn-Teller-Splitting bezeichnet. Im Grenzfall schwacher Kopplung ist es ein direktes Maß für die Jahn-Teller-Kopplung:

$$E_{+,11}^{(2)}(j = 1/2) - E_{-,11}^{(2)}(j = 3/2) = \frac{2\kappa^2}{\omega}$$

Das Jahn-Teller-Splitting bietet also eine einfache Möglichkeit, die Stärke der Jahn-Teller-Kopplung aus spektroskopischen Daten abzuschätzen.

Entsprechende Formeln ergeben sich für die Wellenfunktion erster Ordnung. Damit kann man die Intensität der durch den Jahn-Teller-Effekt induzierten Linien abschätzen.

Die Jahn-Teller-Störungstheorie ist sehr nützlich, um einen qualitativen Überblick über die zu erwartenden Effekte zu bekommen. Quantitativ kann man sie natürlich nur bei sehr schwachen Kopplungen ( $\kappa/\omega \ll 1$ ) benutzen.

## 6 Diskussion von Jahn-Teller-Spektren

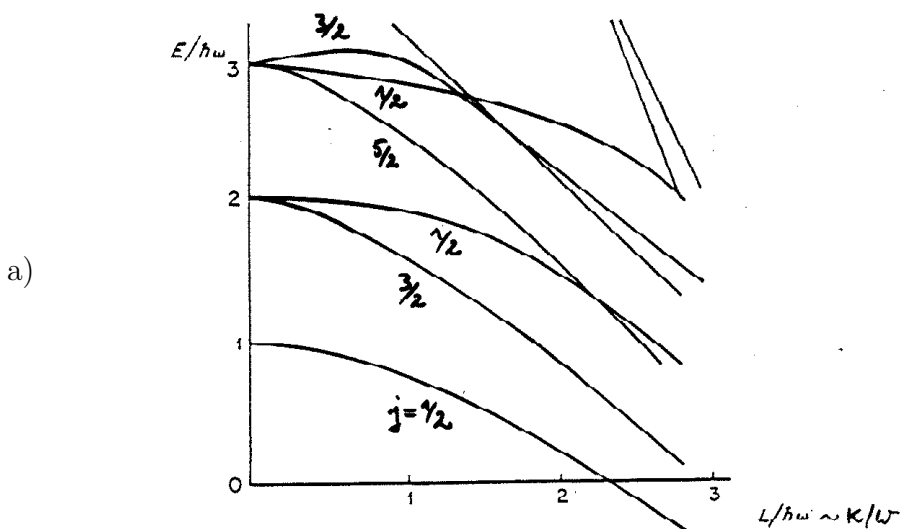
Abb. VIII.5:

(a) Energieniveaus (in Einheiten von  $\omega$ ) für den linearen Jahn-Teller-Effekt als Funktion der Kopplungskonstante  $\kappa/\omega$ .

Beachte die Kreuzungen von Niveaus mit verschiedenem  $j$  für größere Kopplung. Niveau zu  $v = 3$  mit  $j = 5/2$  liegt z.B. tiefer als Niveau zu  $v = 2$  mit  $j = 1/2$  für  $\kappa/\omega > 2.5$ .

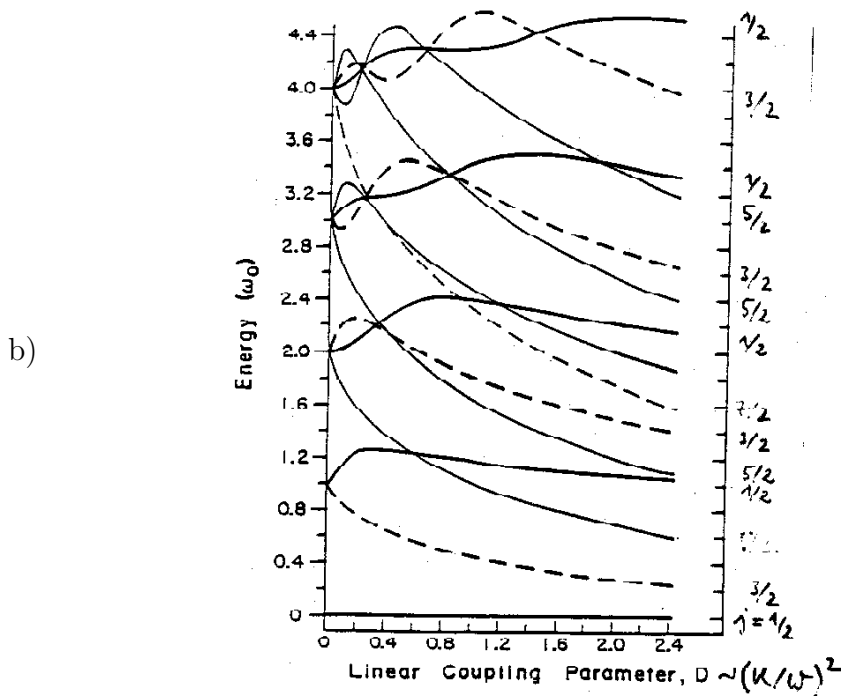
(b) Energieniveaus (in Einheiten von  $\omega$ ) für den linearen Jahn-Teller-Effekt als Funktion der Kopplungskonstante  $(\kappa/\omega)^2$ . Energien sind auf das Nullpunktsniveau  $E_0$  bezogen ( $E_0 = 0$  gesetzt für alle  $\kappa$ ).

Alle Niveaus sind zweifach entartet ( $\pm j$ ).



**Figure 3.4** Vibronic energy levels (in units of  $\hbar\omega$ ) as function of  $L/\hbar\omega$ .  $L$  is the linear coupling coefficient. [Equation (3.4).] After Uehara<sup>10</sup> At  $L/\hbar\omega = 1$  the order of levels is  $j = \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{1}{2}; \frac{5}{2}; \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \dots$

Englman,  
S. 24



**FIG. 4** Correlation diagram for single-mode linear Jahn-Teller problem in trigonal molecules. The curves are interpolations from 25 separate calculated points for each of the  $j$  blocks. At left ( $D = 1/2k^2 = 0$ ) the regular level spacing corresponds to that of the two-dimensional isotropic harmonic oscillator. On the far right is a level structure that might be associated with the potential surface diagram in Fig. 2. For low energies here the spacings correspond approximately to an internal free rotor-radial oscillator pattern. The dark solid lines are  $j = 1/2$ , dark dashed are  $j = 3/2$ , light solid are  $j = 5/2$ , light dashed are  $j = 7/2$ .

Whetten et  
al.  
JCP 84, 1270  
(1986)

Abb. VIII. 5

Abb. VIII. 6:

$A \rightarrow E$  Absorptionsspektren, ausgehend vom  $n = 0, l = 0$ -Schwingungsgrundzustand. Nur  $j = \pm 1/2$ -Linien treten auf: scheinbar reguläre Schwingungsstruktur (nicht exakt äquidistant). Für stärkere Kopplungen eine Doppel-Peak-Struktur der Einhüllenden. Öfters in Photoelektron-Spektren beobachtet, manchmal als "Jahn-Teller-Splitting" bezeichnet.

Abb. VIII. 7:

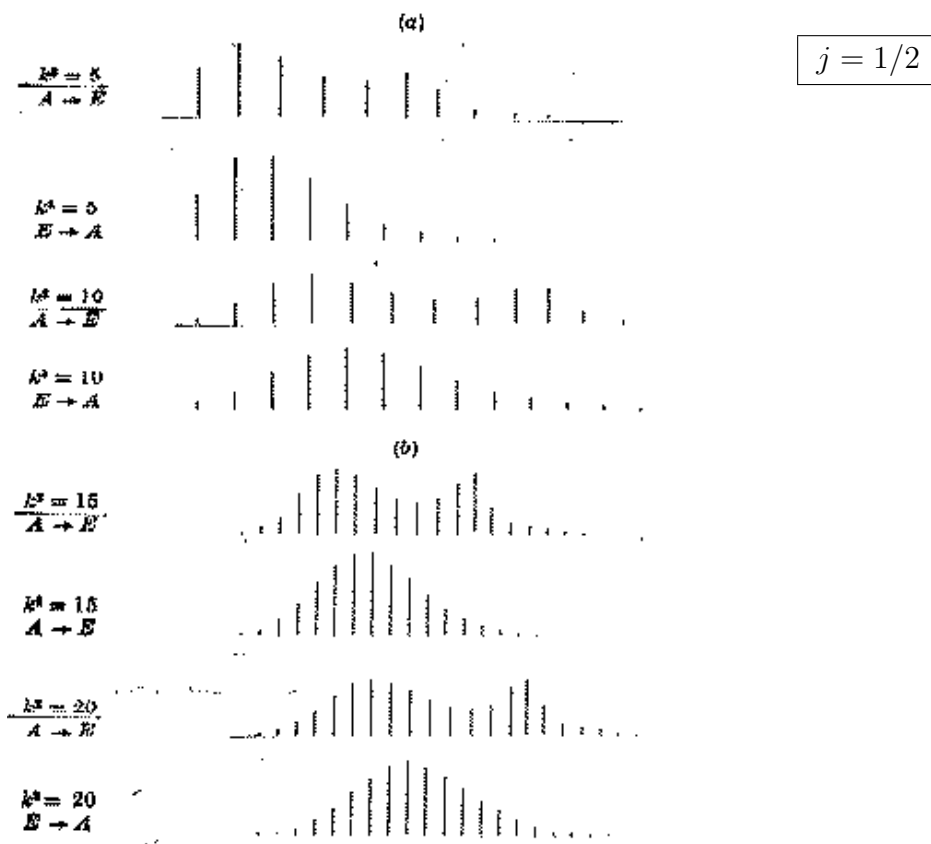
Linearer Jahn-Teller-Effekt ( $A \rightarrow E$  Absorption) für sehr starke Kopplung. "Slonczewski-Resonanzen" treten klar zutage.

Abb. VIII. 8:

Zur qualitativen Interpretation von Slonczewski-Resonanzen.

Abb. VIII. 9:

$P_4^+$ ,  $As_4^+$  als Beispiele sehr starker Jahn-Teller-Kopplung.



FIGURES 4a and 4b. Vibrational structure of (allowed) electronic transitions  $A_{l0} \rightarrow E_{p\frac{1}{2}}$  and  $E_{l\frac{1}{2}} \rightarrow A_{n0}, A_{n1}$ . The 0-0 line is that on the left in each diagram.

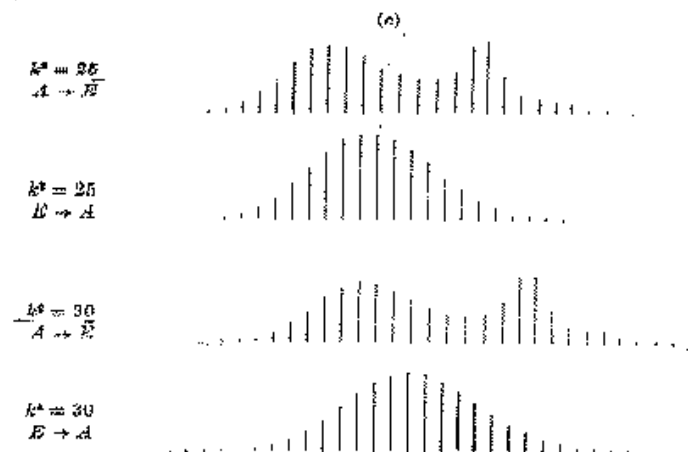


FIGURE 4c. Vibrational structure of (allowed) electronic transitions  $A_{l0} \rightarrow E_{p\frac{1}{2}}$  and  $E_{l\frac{1}{2}} \rightarrow A_{n0}, A_{n1}$ . For large distortion the 0-0 line is no longer available.

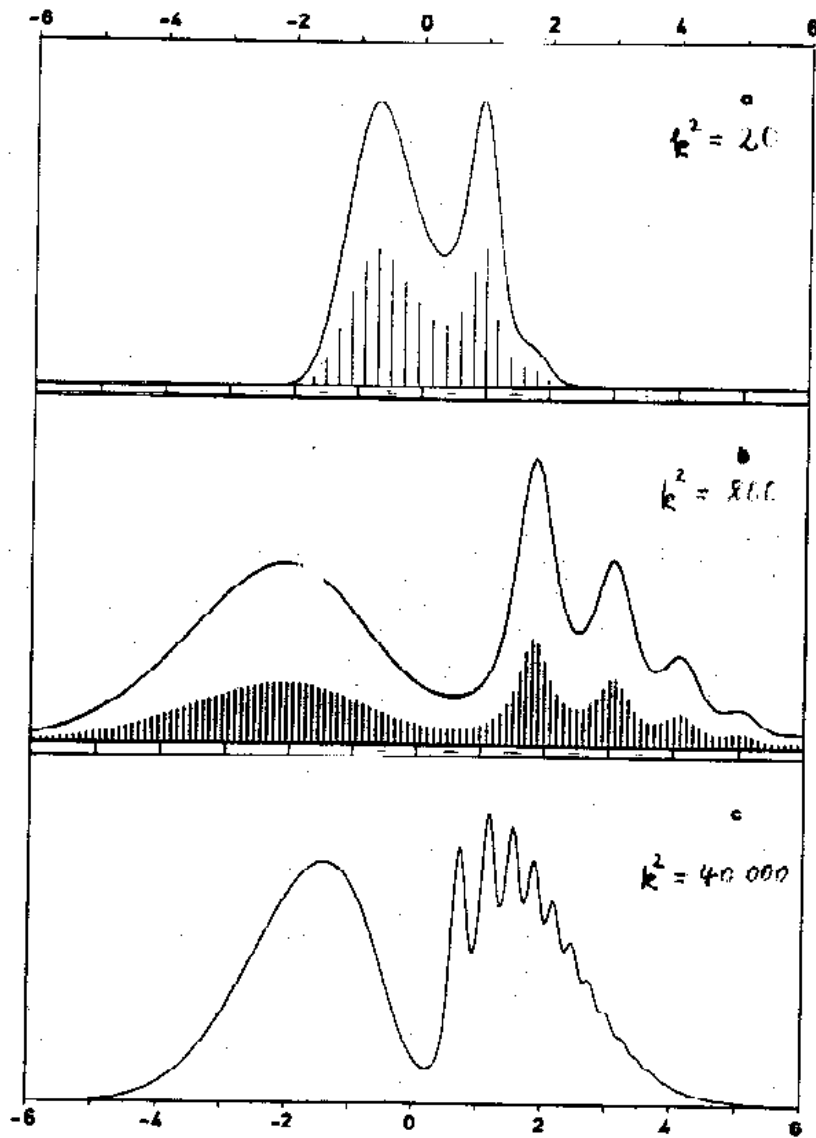


Figure 1. Exact JT line spectra and band shape curves. The band shape curves are obtained from the line spectra by convoluting them with Gaussians of width  $\gamma$ . (a)  $\omega = 0.1, \kappa = \sqrt{0.2}$ ; (b)  $\omega = 0.1, \gamma = 0.2$ ; (c)  $\omega = 0.01, \kappa = 2, \gamma = 0.1$ .

Abb. VIII. 7

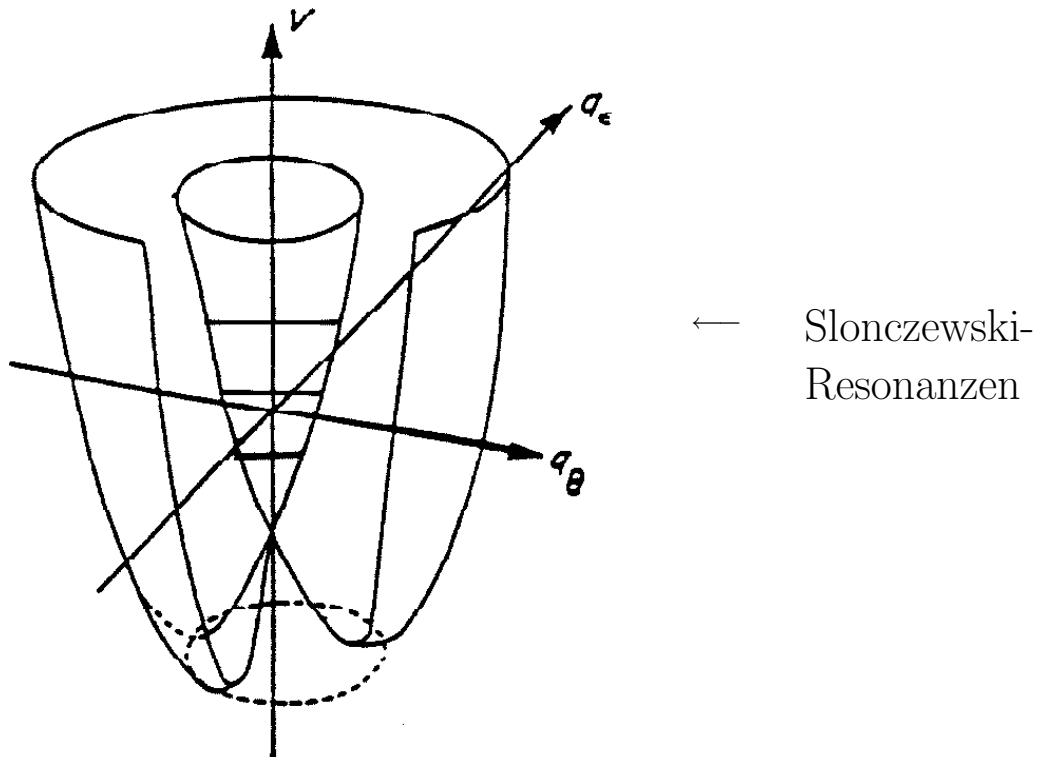
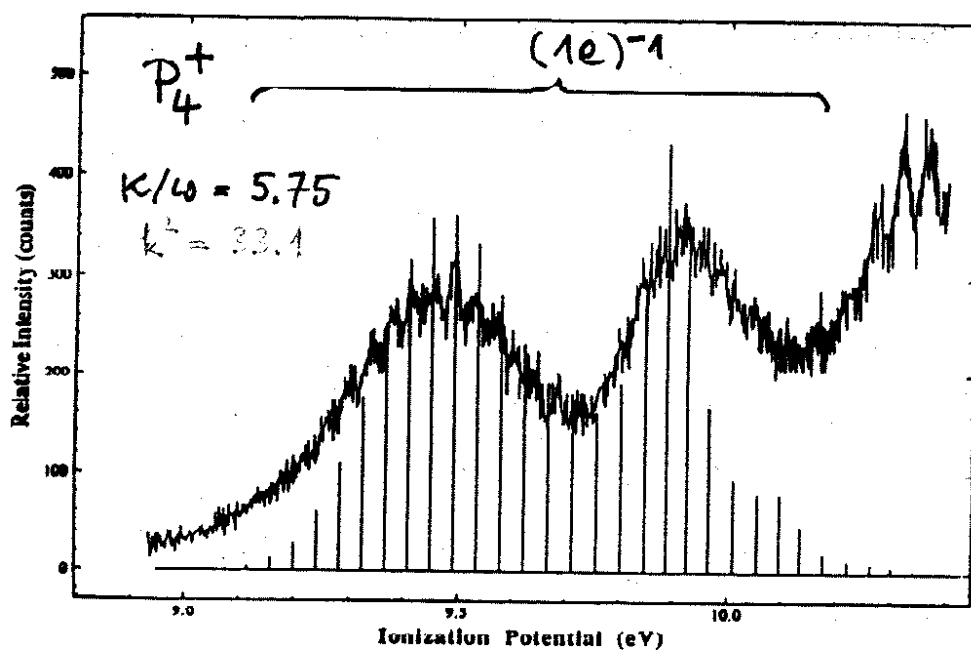


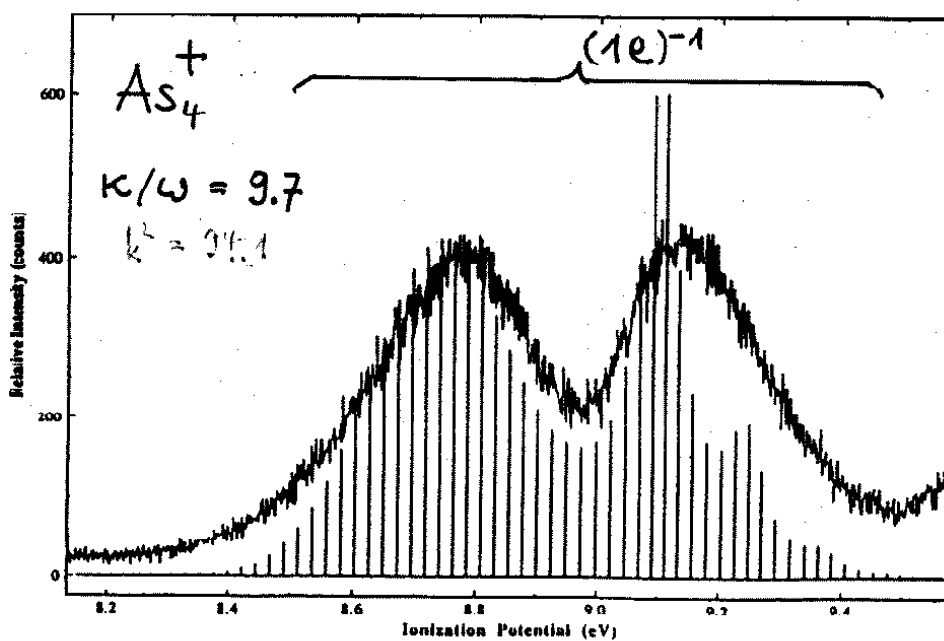
FIG. 2. Adiabatic potential surfaces of the linear  $E \times e$  Jahn-Teller-Hamiltonian [Eq.(12) with  $T_N = 0$ ], as illustrated in the two-dimensional space of the  $e$  (nuclear) coordinate.

Abb. VIII. 8





XBL 902-412



XBL 902-412

L. S. Wang et al. JCP **93**, 6318 (1990)

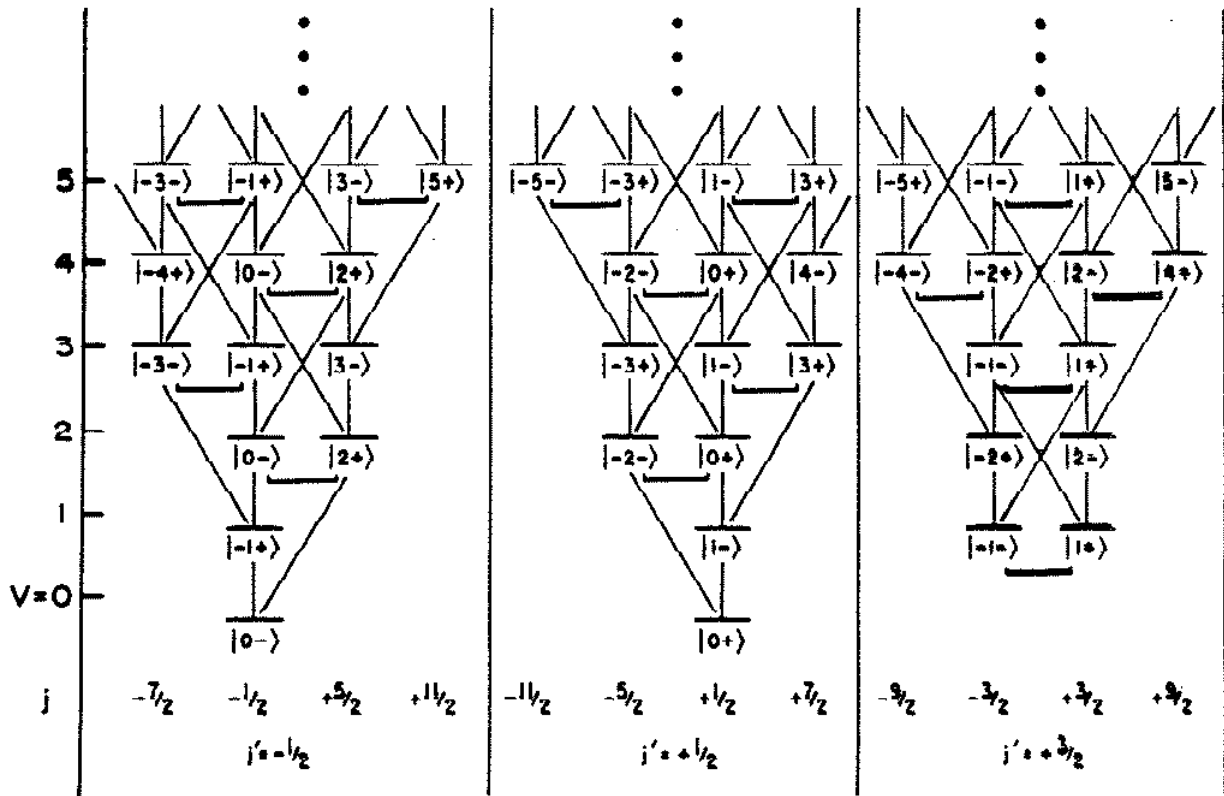
Abb. VIII. 9

Abb. VIII. 10:

Kopplungsschema für den linearen und quadratischen Jahn-Teller-Effekt.

Abb. VIII. 11:

Energieniveaus für linearen und quadratischen Jahn-Teller-Effekt als Funktion von  $g/\kappa$ . Beachte Aufspaltung der  $A_1, A_2$ -Zustände (Aufhebung der  $\mathbf{L}$ -bedingten Entartung im linearen Fall).  $E$ -Zustände bleiben 2-fach entartet. Für sehr große  $g$  treten neue Entartungen auf:  $E$  und  $A$  laufen zusammen; 3-fache Entartung entspricht Zuständen in den 3 symmetrieäquivalenten Potentialminima der unteren Fläche.

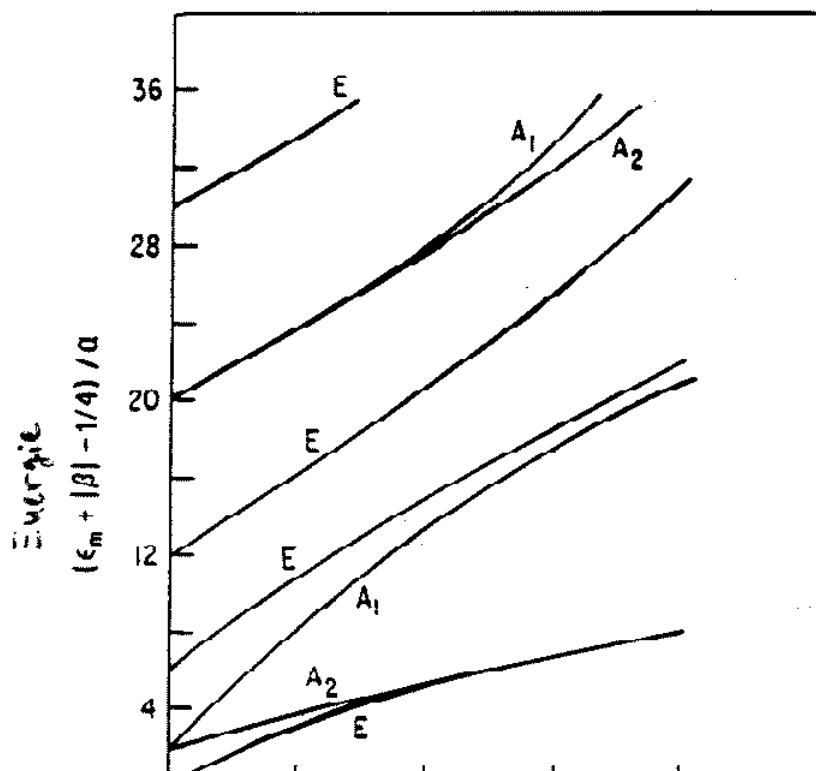


Whetten et al. J. Chem. Phys., Vol. 84, No. 3, 1 February 1986, 1270

Notation:  $|l, 1 \rangle$

FIG. 5. The coupling scheme for the linear plus quadratic single mode problem. See Fig. 3 for other conventions of this diagram.  $\vec{j}$  is the good quantum number,  $\vec{j} = j \# \text{mod}(3)$ .

Abb. VIII. 10



**Figure 3.3.** Energy levels for the quadratic  $E - e$  problem. solutions of equation (3.6.) as unctons of the ratio between the quadratic and linear VC parameters,  $\beta/\alpha$  (after O'Brian<sup>64</sup>).

Bersuker, S. 82

Abb. VIII. 11

Abb. VIII. 12:

Beispiel für den linearen und quadratischen Jahn-Teller-Effekt: 2-Photonen-Absorptionsspektrum des  $3s^1 E'$ -Rydberg-Zustands von sym-Triazin. Quadratische Kopplung ist schwach relativ zur linearen Kopplung. Die  $7/2$  und  $11/2$ -Linien erhalten starke Intensität wegen Quasi-Entartung mit  $1/2$ -Linien im linearen Fall. Das Auftreten von  $j > 1/2$ -Linien neben den  $j = 1/2$ -Linien wird manchmal auch als "Jahn-Teller-Splitting" bezeichnet. Hier eine Konsequenz der quadratischen Kopplung.

Abb. VIII. 13:

Hochaufgelöstes PE-Spektrum von Benzol. Jahn-Teller-Splitting und Aufspaltung der  $v = 1(j = 3/2)$  Linie legen  $\kappa$  und  $g$  eindeutig fest (für niederfrequente Mode  $\nu_6$ ).

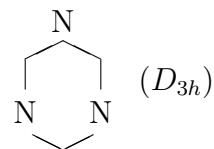
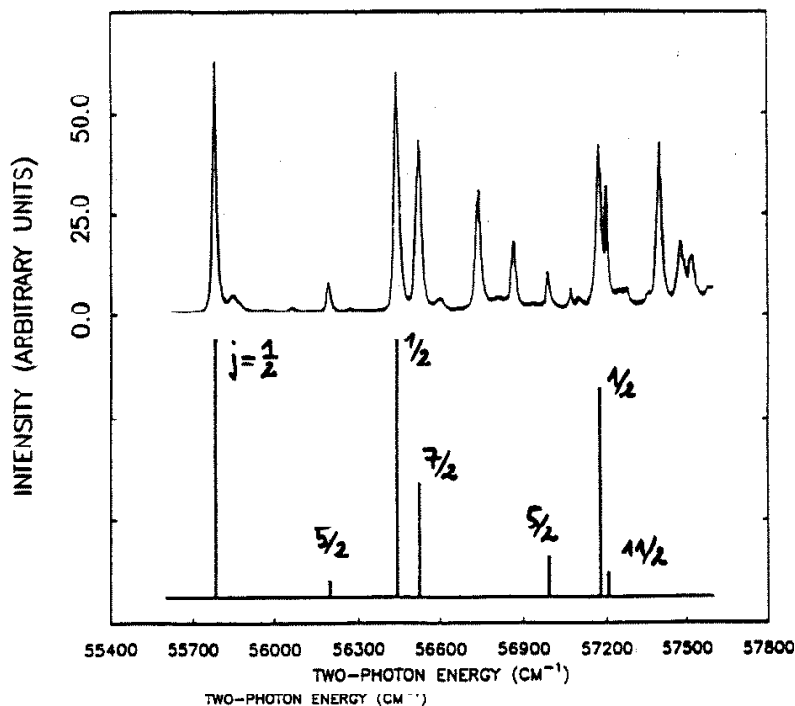


FIG. 1. Two-photon absorption spectrum of *sym*-triazine in the region from 346 to 361 nm. This band system is assigned to the Jahn-Teller active  $3s^1E'$  Rydberg state. It shows a progression in the single active Jahn-Teller mode,  $\nu_g$ , together with fundamental of symmetric modes  $\nu_1$  and  $\nu_{12}$  and their combinations with  $\nu_g$ . The stick figure shows theoretical positions and intensities for linear-plus-quadratic coupling in a single-mode numerical variational calculation (symmetric modes and their combinations with  $\nu_g$  are suppressed).

$3s^1E'$   
Rydberg-Zustand

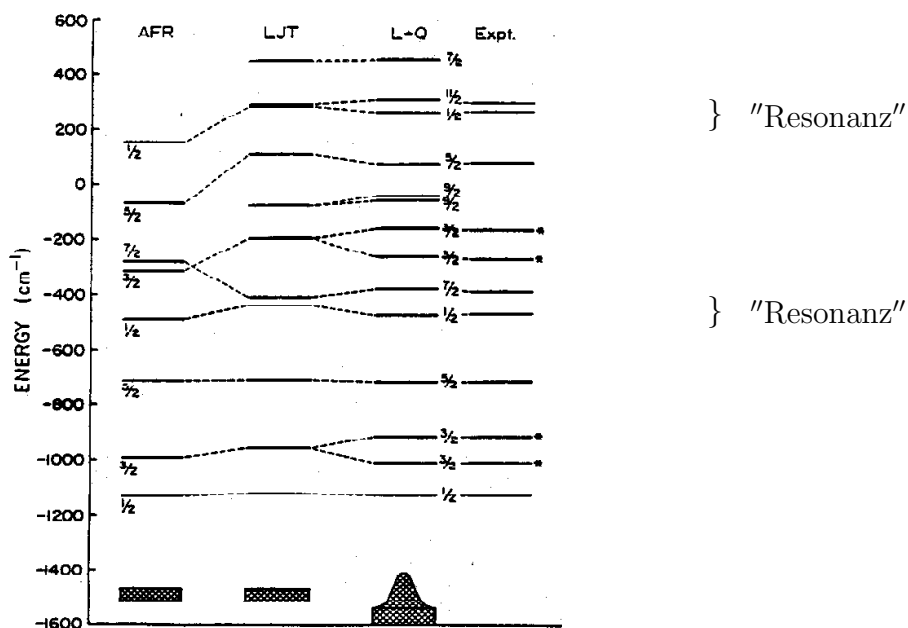
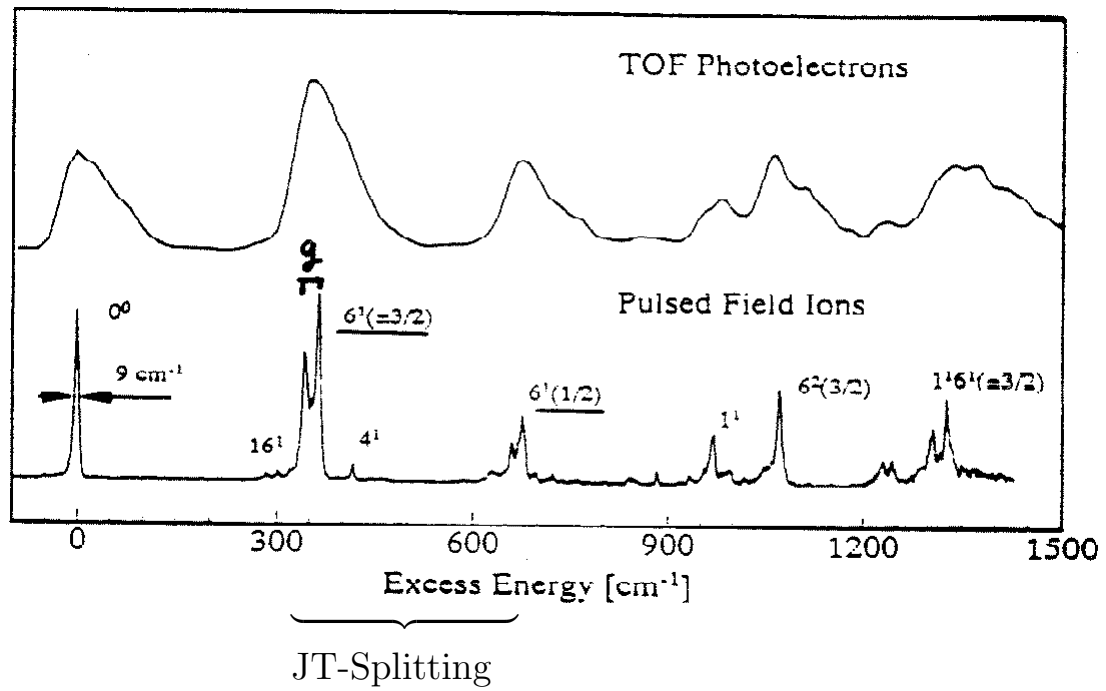


FIG. 7. Comparison of approximate vibronic models to complete linear + quadratic coupling calculations and to experimental eigenvalues. Note that zero-point energy is explicitly accounted for in this comparison. The four columns reading from left to right are: (1) adiabatic free rotor of Longuet-Higgins *et al.* [Ref. 1]; (2) linear coupling model of Ref. 6, now with refined linear parameter  $k = 2.14$ ; (3) full linear-plus-quadratic calculations with  $k = 2.14$  and  $g = 0.0046$ ; and (4) experiment with zero-point energy set to match column (3). The dashed lines connect states of predominately similar composition.

Whetten *et al.*,  
JCP, 84, 1870 (1986)

Abb. VIII. 12

$C_6H_6^+$  (MATI-Spektrum)



H. Krause, H. J. Neusser, J. Chem. Phys. **97**, 5923 (1992)

Abb. VIII. 13

## 7 Der Mehr-Moden-Jahn-Teller-Effekt

Für das Verständnis der Spektroskopie hochsymmetrischer vielatomiger Moleküle ist es sehr wichtig zu beachten, daß die Jahn-Teller-Kopplungen durch mehrere Schwingungsmoden nicht unabhängig voneinander behandelt werden können, wie das etwa bei der Anregung totalsymmetrischer Moden in harmonischer Näherung der Fall ist. Mathematisch äußert sich das darin, daß die Jahn-Teller-Operatoren  $\mathcal{H}_k$  für verschiedene Moden nicht miteinander kommutieren (vergl. Poisson-Verteilung):

$$[\mathcal{H}_k, \mathcal{H}_{k'}] \neq 0$$

für

$$\mathcal{H} = \sum_k \mathcal{H}_k$$

Die tiefere Ursache dieser Problematik liegt darin, daß die einzelnen vibronischen Drehimpulse

$$\mathbf{L}_k = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi_k} \mathbf{1} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$[\mathcal{H}, \mathbf{L}_k] \neq 0$$

nicht mit  $\mathcal{H} = \sum_k \mathcal{H}_k$  kommutieren: Erhalten ist nur der gesamte vibronische Drehimpuls

$$\mathbf{L} = \frac{1}{i} \sum_k \frac{\partial}{\partial \varphi_k} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$[\mathcal{H}, \mathbf{L}] = 0$$

Bei  $N$  Jahn-Teller-aktiven  $E$ -Moden gibt es also statt  $N$  nur eine Konstante der Bewegung, nämlich  $\mathbf{L}$ . Dies führt dazu, daß das Spektrum des Mehrmoden-Jahn-Teller-Effekts i.a. erheblich komplexer ist als das Einmoden-Spektrum. In der Natur sind Moleküle mit nur einer  $E$ -Mode die Ausnahme, z.B.  $\text{Li}_3$ ,  $\text{Na}_3$ ,  $\text{Cu}_3$ . Die meisten hochsymmetrischen



Moleküle haben 2 und mehr  $E$ -Moden. Der Mehrmoden-Jahn-Teller-Effekt ist daher ein allgemeines Problem.

Die Komplexität des Problems äußert sich auch in den adiabatischen Potentialflächen. Als Beispiel sei der 2-Moden-Jahn-Teller-Effekt im  $\tilde{A}^2E''$ -Zustand von  $\text{BF}_3^+$  diskutiert. Die Jahn-Teller-Moden sind  $\nu_3, \nu_4$ . Die Abb. VIII. 14 zeigt die Potentialfläche als Funktion der  $\nu_3$ -Koordinaten  $Q_{3x}, Q_{3y}$  für verschiedene Auslenkungen der Radialkoordinate  $\rho_4 = (Q_{4x}^2 + Q_{4y}^2)^{1/2}$ . Man sieht, daß für  $\rho_4 \neq 0$  die Rotationssymmetrie der Fläche zerstört wird. Daher sind die Bewegungen in  $\nu_3$  und  $\nu_4$  stark miteinander gekoppelt.

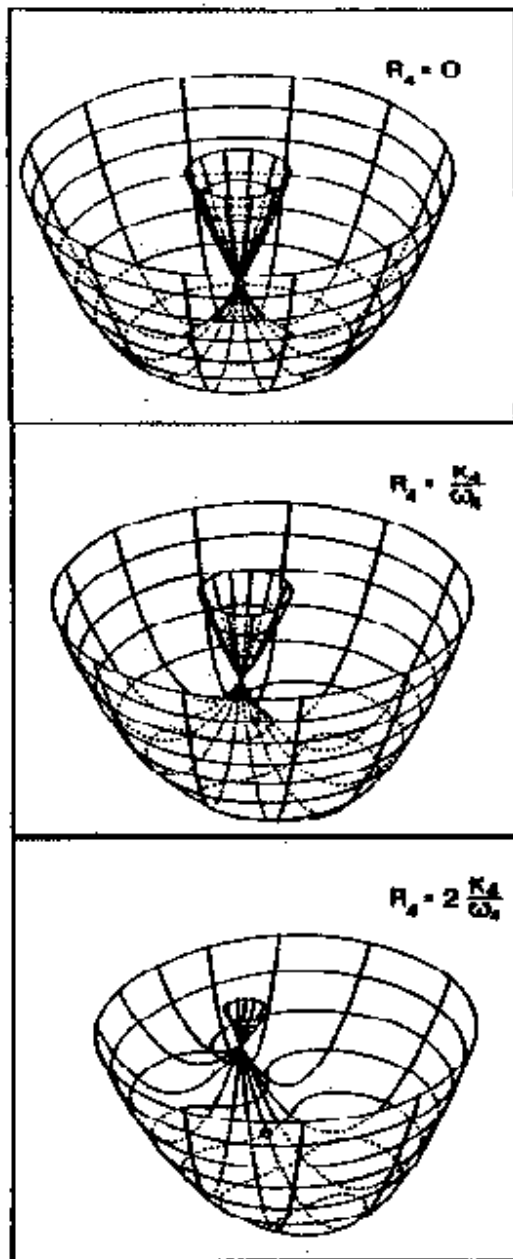
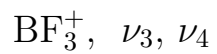


Abb. VIII. 14

Die Berechnung des Spektrums für den  $N$ -Moden-Jahn-Teller verläuft völlig analog zum Ein-Moden-Fall.  $\mathcal{H}$  wird dargestellt in einer direkten Produkt-Basis

$$|\psi_{\pm}\rangle = |n_1 l_1\rangle |n_2 l_2\rangle \dots |n_N l_N\rangle$$

Im Fall des  $E \times (E + E)$ -Jahn-Teller-Effekts hat die Hamiltonmatrix die in der Abbildung VIII. 15 gezeigte Bandstruktur ( $J = 1/2$ ). Das numerische Problem ist die Diagonalisierung sehr großer, aber dünn besetzter Matrizen. Dieses Problem läßt sich sehr effizient mit dem Lanczos-Algorithmus lösen.

Zur Illustration des 2-Moden-Jahn-Teller-Effekts seien 2 Beispiele gezeigt:

- a) Abb. VIII. 16      Modell-Rechnung der  $\tilde{A}^2 E''$ -Bande im PE-Spektrum von  $\text{BF}_3$ . Zum Vergleich ist die unabhängige Behandlung beider Jahn-Teller-Effekte und Faltung der Spektren (Faltungsnäherung) gezeigt. Im hochenergetischen Teil des Spektrums wird die Liniendichte durch die Wechselwirkung der Moden sehr komplex.
- b) Abb. VIII. 17      Modell-Beispiel für 2 stark koppelnde Jahn-Teller-Moden. Man betrachte die enorme Komplexität bei höherer Energie. Die Faltungsnäherung versagt nicht nur für die Feinstruktur, sondern auch für die Einhüllende des Spektrums.

Der 2-Moden- $E \times E$ -Jahn-Teller-Effekt liegt in den PE-Spektren von  $\text{NH}_3$  und  $\text{BF}_3$  vor und wurde quantitativ untersucht. Experimentell besonders gut dokumentiert sind die Mehr-Moden-Jahn-Teller-Effekte in den  $\tilde{X}^2 E$ -Zuständen von  $\text{C}_6\text{H}_6^+$ ,  $\text{C}_6\text{F}_6^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3^+$  und verwandter Systeme. Hier sind bis zu 4  $E$ -Moden aktiv, aber alle Kopplungen sind klein. Die beobachteten Energieniveaus lassen sich nur durch eine Mehr-Moden-Jahn-Teller-Rechnung interpretieren.



$\tilde{A}^2E''$  of  $\text{BF}_3^+$

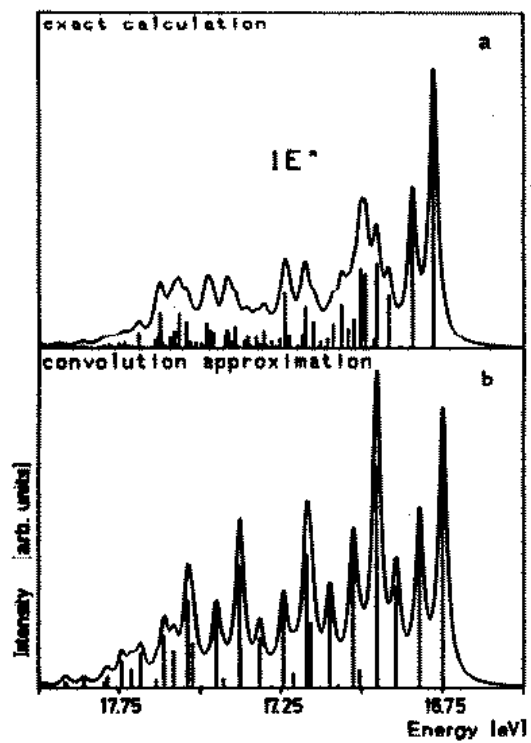


Abb. VIII. 16

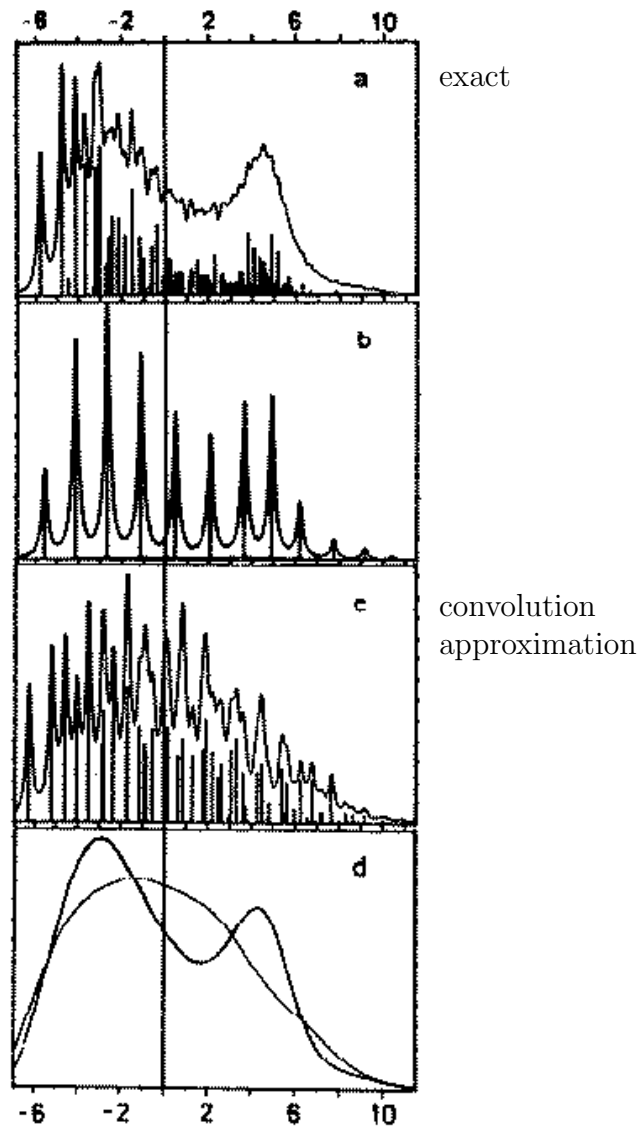
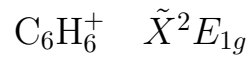


Abb. VIII. 17

Abb. VIII. 18, VIII. 19: Resultate zu  $\tilde{X}\text{C}_6\text{H}_6^+$

Abb. VIII. 20 zeigt den Vergleich von Theorie und Experiment für das Emissionsspektrum von  $\text{C}_6\text{F}_6^+$ .



JT-aktiv:  $\nu_6, \nu_7, \nu_8, \nu_9$  ( $E_{2g}$ )

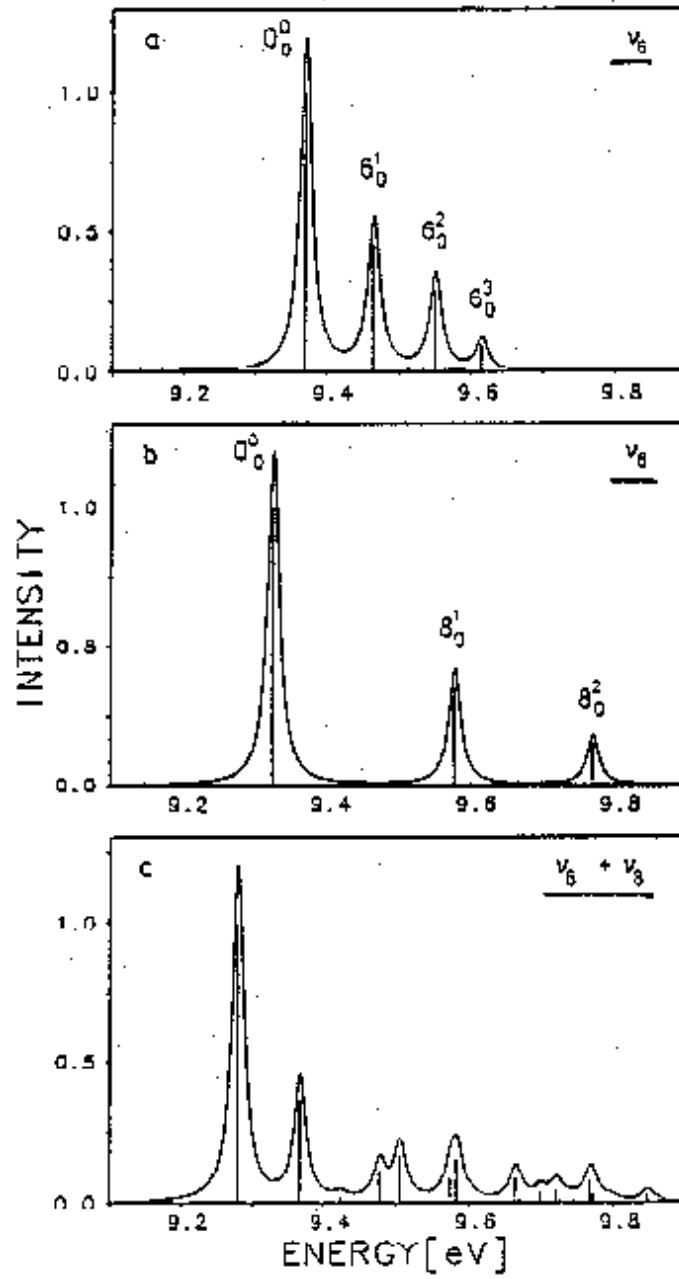


Abb. VIII. 18



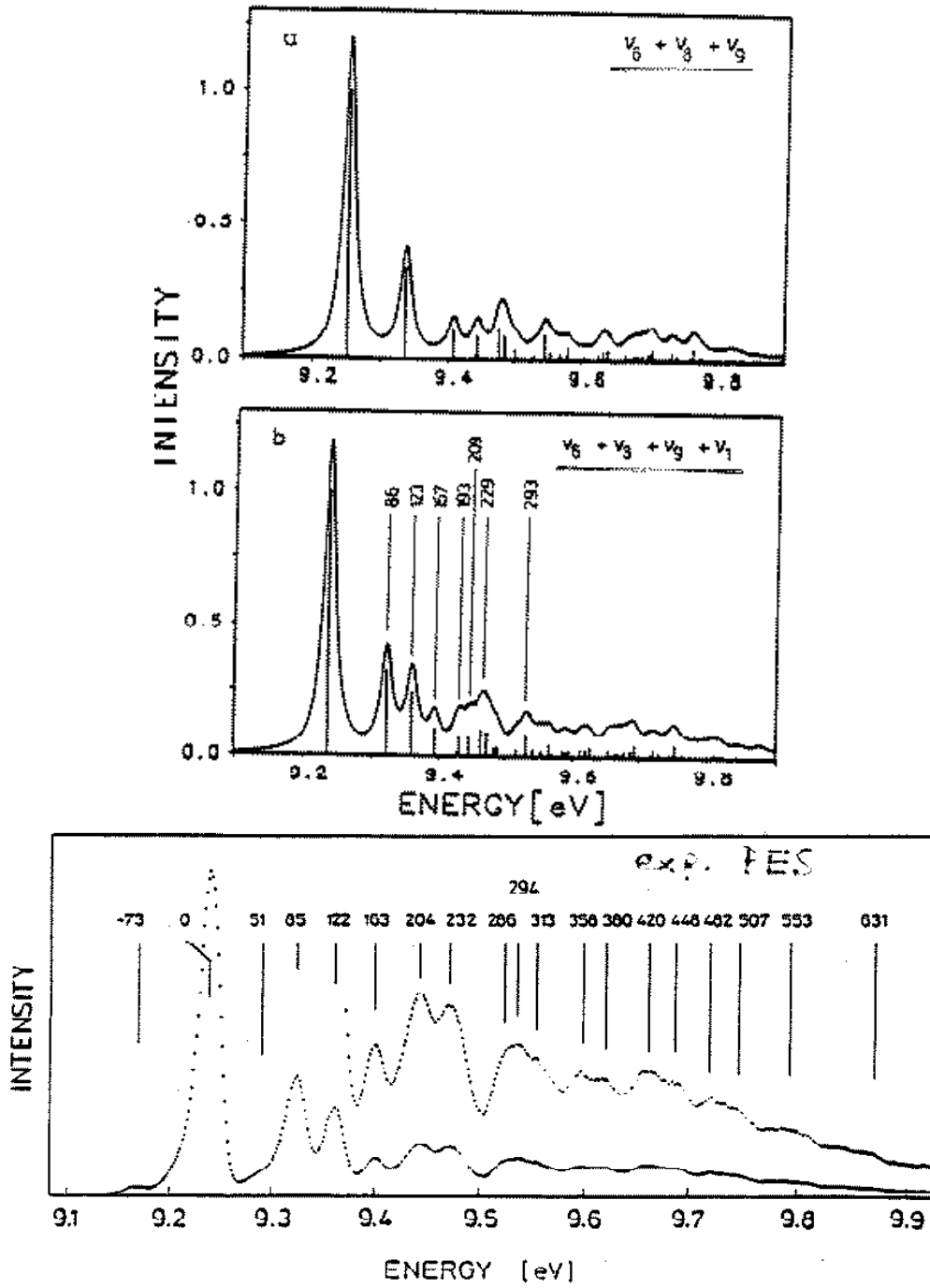
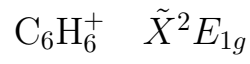


Abb. VIII. 19

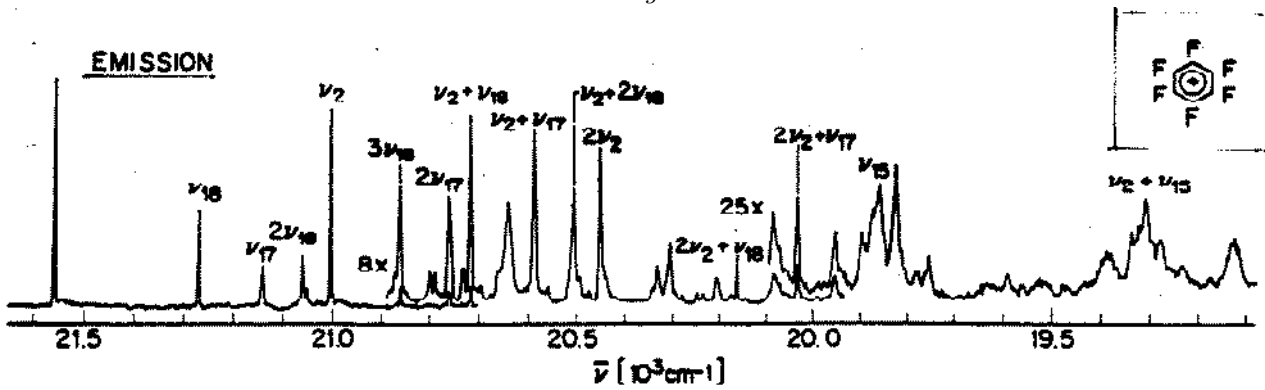
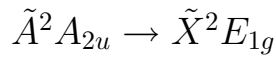


FIG. 3. Emission spectrum of  $C_6F_6^+$  in solid Ne. The  $17_0^1$  band was excited to record the  $0-0$  band; the remainder of the spectrum was recorded with  $\nu_{00}$  excitation. Note changes in sensitivity within the spectrum.

Bondybey, Miller, J. Chem. Phys., Vol. 73, No. 7, 1. Oktober 1980, 3053

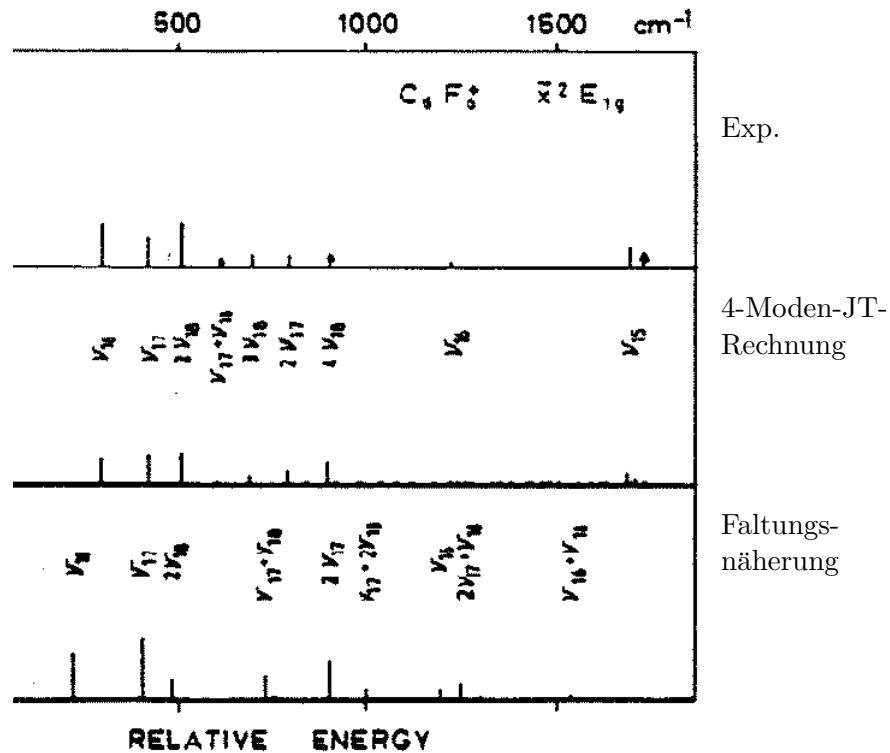


Fig. 34. Vibronic line structure of the  $\tilde{B}^2A_{2u} \rightarrow \tilde{X}^2E_{1g}$  emission spectrum of  $C_6F_6^+$ . (a) The experimental result.<sup>176</sup> (b) The result of the four-mode Jahn-Teller calculation.<sup>176</sup> For the values of the parameters see Table VIII. (c) The result of the independent-mode treatment, using the same values of the parameters as in panel b.

Abb. VIII. 20

## Teil IX

# Der Renner-Effekt

Wie im vorhergehenden Kapitel angemerkt, gilt das Jahn-Teller-Theorem nicht für lineare Moleküle, d.h. die Entartung elektronischer Zustände ( $\Pi$ ,  $\Delta$  etc.) wird nicht in erster Ordnung in einer Schwingungsauslenkung aufgehoben. Lineare Moleküle spielen also eine Sonderrolle. Man nennt den entsprechenden Effekt, d.h. die Wechselwirkung der Komponenten eines  $\Pi$  (oder  $\Delta$  etc.)-Zustands über die Winkelschwingung (eine entartete Schwingung von  $\Pi$ -Symmetrie), den Renner-Effekt. Das einfachste Beispiel ist ein  $\Pi$ -Zustand in einem linearen dreiatomigen Molekül, z.B. der Grundzustand von  $\text{CO}_2^+$ .

# 1 Der Hamiltonoperator

Elektronische Zustände in linearen Molekülen werden nach der Projektion  $\Lambda$  des elektronischen Drehimpulses auf die Molekülachse klassifiziert.

Es ist

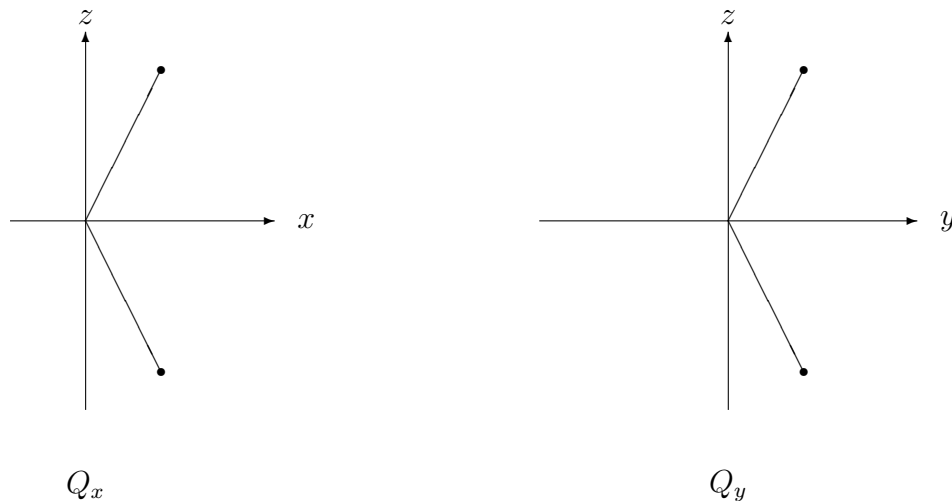
$$\begin{aligned}\Lambda = 0 & \quad \text{für } \Sigma\text{-Zustände} \\ \Lambda = \pm 1 & \quad \text{für } \Pi\text{-Zustände} \\ \Lambda = \pm 2 & \quad \text{für } \Delta\text{-Zustände, etc.}\end{aligned}$$

Es ist zweckmäßig, komplexe elektronische Wellenfunktionen zu benutzen, so daß

$$\begin{aligned}C_\varphi|\psi_+ \rangle &= e^{i\Lambda\varphi}|\psi_+ \rangle \\ C_\varphi|\psi_- \rangle &= e^{-i\Lambda\varphi}|\psi_- \rangle\end{aligned}\tag{1}$$

wobei  $C_\varphi$  eine Drehung um  $\varphi$  um die Achse bedeutet.

Die relevante Schwingung ist die Winkelschwingung. Dies ist offensichtlich eine entartete Schwingung von  $\Pi$ -Symmetrie mit den Komponenten  $Q_x, Q_y$ . Z.B. für dreiatomiges Molekül:



Wir bilden wieder die komplexe Linearkombination

$$\begin{aligned}Q_+ &= Q_x + iQ_y \\ Q_- &= Q_x - iQ_y\end{aligned}$$

Mit

$$C_\varphi \begin{pmatrix} Q_x \\ Q_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_x \\ Q_y \end{pmatrix}$$

wird

$$\begin{aligned} C_\varphi Q_+ &= e^{i\varphi} Q_+ \\ C_\varphi Q_- &= e^{-i\varphi} Q_- \end{aligned} \quad (2)$$

Wir betrachten nun die Entwicklung von  $\mathcal{H}_{el}$  nach Potenzen von  $Q_\pm$  und bilden Matrixelemente mit  $|\psi_\pm\rangle$ :

$$\mathcal{H}_{el} = |\psi_+\rangle \mathcal{H}_{++} \langle \psi_+| + \dots$$

$$\mathcal{H}_{++} = W^{(0)} + W_+^{(1)} Q_+ + W_-^{(1)} Q_- + \frac{1}{2} W_{++}^{(2)} Q_+ Q_+ + \frac{1}{2} W_{--}^{(2)} Q_- Q_- + W_{+-}^{(2)} Q_+ Q_-$$

Der Term  $|\psi_+\rangle \langle \psi_+|$  transformiert sich wie

$$e^{+i\Lambda\varphi} e^{-i\Lambda\varphi} = 1 ;$$

Damit  $|\psi_+\rangle \mathcal{H}_{++} \langle \psi_+|$  totalsymmetrisch ist, kann also nur  $W^{(0)}$  und  $W_{+-}^{(2)}$  ungleich null sein:

$$\mathcal{H}_{++} = W^{(0)} + W_{+-}^{(2)} Q_+ Q_-$$

Entsprechend

$$\mathcal{H}_{--} = W^{(0)} + W_{+-}^{(2)} Q_+ Q_-$$

Das Nichtdiagonalelement ist

$$|\psi_+\rangle \mathcal{H}_{+-} \langle \psi_+| \quad \text{mit}$$

$$\mathcal{H}_{+-} = V^{(0)} + V_+^{(1)} Q_+ + V_-^{(1)} Q_- + \frac{1}{2} V_{++}^{(2)} Q_+ Q_+ + \frac{1}{2} V_{--}^{(2)} Q_- Q_- + V_{+-}^{(2)} Q_+ Q_-$$

$$|\psi_+\rangle \langle \psi_-| : e^{+i\Lambda\varphi} e^{-i\Lambda\varphi} = e^{+2i\Lambda\varphi}$$

Für II-Zustände transformiert sich  $|\psi_+\rangle \langle \psi_-|$  wie  $e^{+2i\varphi}$ , d.h. nur  $V_{--}^{(2)}$  ist ungleich null

$$\mathcal{H}_{+-} = \frac{1}{2} V_{--}^{(2)} Q_- Q_- \quad \text{für } \Lambda = 1$$

Für  $\Delta$ -Zustände transformiert sich  $|\psi_+ \rangle \langle \psi_-|$  wie  $e^{+4i\varphi}$ ; alle Koeffizienten rechts müssen null sein. Man sieht sofort daß der führende Term  $\sim Q_-^4$  sein muß

$$\mathcal{H}_{+-} \sim Q_-^4 \quad \text{für } \Lambda = 2$$

Der Renner-Teller-Effekt in  $\Delta$ -Zuständen ist also ein Effekt 4. Ordnung und oft vernachlässigbar.

Im Folgenden werden wir uns daher auf  $\Pi$ -Zustände beschränken.

Mit

$$W^{(0)} = 0$$

$$W_{--}^{(2)} Q_- Q_- = \omega/2$$

$$V_{--}^{(2)} = g$$

und  $Q_+ = \rho e^{i\varphi}$ ,  $Q_- = \rho e^{-i\varphi}$  wird der Renner-Teller-Hamiltonoperator für  $\Pi$ -Zustände

$$\mathcal{H} = \left( T_K + \frac{\omega}{2} \rho^2 \right) \mathbf{1} + \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} g \rho^2 e^{-2i\varphi} \\ \frac{1}{2} g \rho^2 e^{2i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$T_K = -\frac{\omega}{2\rho^2} \left( \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

Formel gleich dem Jahn-Teller-Hamiltonian mit quadratischer Kopplung, ohne lineare Kopplung.

diabatische Darstellung !

## 2 Adiabatische Potentialflächen und Wellenfunktionen

Die Flächen folgen aus

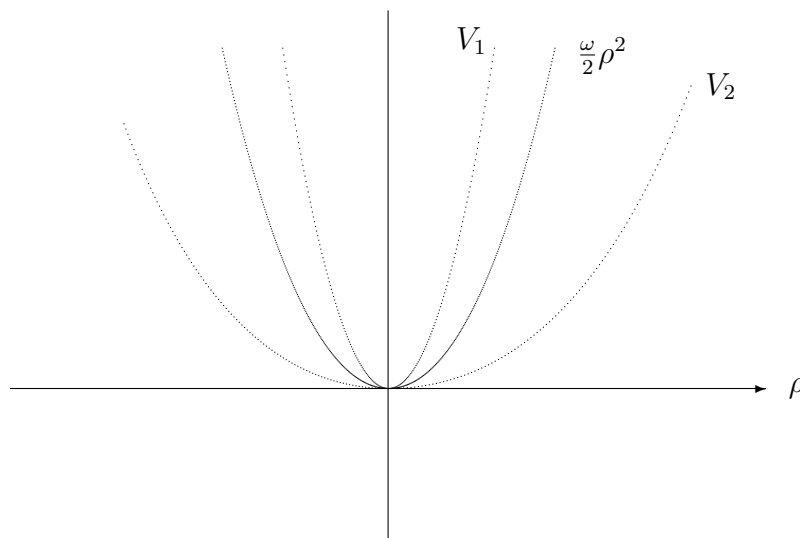
$$\det \begin{pmatrix} -\lambda & \frac{1}{2}g\rho^2 e^{-2i\varphi} \\ \frac{1}{2}g\rho^2 e^{2i\varphi} & \lambda \end{pmatrix} = 0$$

also  $\lambda^2 = \frac{1}{4}g^2\rho^4$ ,  $\lambda_{1,2} = \pm\frac{1}{2}g\rho^2$

Die adiabatischen Flächen sind also

$$V_{1,2} = \frac{\omega}{2}\rho^2 \pm \frac{1}{2}g\rho^2$$

$$\boxed{V_{1,2} = \frac{1}{2}(\omega \pm g)\rho^2} \quad (4)$$



Die Flächen sind rotationssymmetrisch und harmonisch, mit vergrößerter bzw. reduzierter Frequenz. In harmonischer Näherung müssen wir die Bedingung

$$g < \omega$$

stellen. Ansonsten müßten wir Terme  $\sim \rho^4$  in  $V_0$  berücksichtigen. Der Fall  $g > \omega$  ist jedoch unrealistisch. In aller Regel ist die Renner-Teller-Kopplung klein gegen die harmonischen

Rückstellkraft.

Die Aufhebung der Entartung ist also quadratisch in  $\rho$ , d.h.

$$\text{Renner-Teller: } V_1 - V_2 = \lambda\rho^2,$$

im Gegensatz zum Jahn-Teller-Effekt, wo

$$\text{Jahn-Teller: } V_1 - V_2 = 2\kappa\rho.$$

Wir sehen auch, daß keine Symmetriebrechung auftritt, d.h., die Gleichgewichtsgeometrie bleibt linear. Wegen der Entartung von  $V_1$  und  $V_2$  bei  $\rho = 0$  haben wir jedoch starke Nicht-Born-Oppenheimer-Effekte.

Bestimmung der Eigenvektormatrix  $\mathbf{S}$ , d.h.

$$\mathbf{S}^+ \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}g\rho^2 e^{-2i\varphi} \\ \frac{1}{2}g\rho^2 e^{2i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \mathbf{S} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} :$$

Eigenvektor zu  $\lambda_1 = \frac{1}{2}g\rho^2$ :

$$\begin{pmatrix} -1 & e^{-2i\varphi} \\ e^{2i\varphi} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{12} \end{pmatrix} = 0$$

$$-S_{11} + e^{-2i\varphi} S_{21} = 0$$

$$\text{mit } S_{11} = e^{-i\varphi}: \quad S_{21} = e^{i\varphi}$$

$$\text{Normierung: } \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{21} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} \\ e^{+i\varphi} \end{pmatrix}$$

Eigenvektor zu  $\lambda_2 = -\frac{1}{2}g\rho^2$ :

$$\begin{pmatrix} 1 & e^{-2i\varphi} \\ e^{2i\varphi} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{12} \\ S_{22} \end{pmatrix} = 0$$



$$e^{2i\varphi} S_{12} + S_{22} = 0$$

mit  $S_{22} = e^{i\varphi}$ :  $S_{12} = -e^{-i\varphi}$

Normierung: 
$$\begin{pmatrix} S_{12} \\ S_{22} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} \end{pmatrix}$$

$$\boxed{\mathbf{S} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} & -e^{-i\varphi} \\ e^{+i\varphi} & e^{i\varphi} \end{pmatrix}} \quad (5)$$

Die adiabatische elektronische Wellenfunktion:

$$\begin{pmatrix} \psi_1^{ad} \\ \psi_2^{ad} \end{pmatrix} = \mathbf{S}^+ \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}$$

$$\psi_1^{ad} = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{+i\varphi} \psi_+ + e^{-i\varphi} \psi_-)$$

$$\psi_2^{ad} = \frac{1}{\sqrt{2}} (-e^{+i\varphi} \psi_+ + e^{-i\varphi} \psi_-)$$

Mit  $\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_x + \psi_y)$ ;  $\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_x - \psi_y)$

$$\boxed{\begin{aligned} \psi_1^{ad} &= \cos \varphi \psi_x - \sin \varphi \psi_y \\ i\psi_2^{ad} &= \sin \varphi \psi_x + \cos \varphi \psi_y \end{aligned}} \quad (6)$$

Bei Drehung um  $\varphi = 2\pi$  gehen die adiabatischen Wellenfunktionen in sich über. Sie sind also eindeutig, und nicht zweideutig, wie beim Jahn-Teller-Problem.

Dennoch ist der nichtadiabatische Kopplungsoperator  $\mathbf{\Lambda}$  singular, denn die  $\psi^{ad}$  ändern sich sehr schnell in der Umgebung von  $\rho = 0$ . Eine Rechnung wie beim Jahn-Teller-Effekt liefert

$$\boxed{\mathbf{\Lambda} = \frac{\omega}{2\rho^2} \begin{pmatrix} 1 & \frac{2}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{2}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} & 1 \end{pmatrix}} \quad (7)$$

Zwischenrechnung:

Berechnung von  $\Lambda$  für den Renner-Teller-Effekt:

$$\begin{aligned}\Lambda &= -\mathbf{S}^+[T_K, \mathbf{S}] ; \quad T_K = -\frac{\omega}{2\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \\ \frac{\partial}{\partial\varphi} \mathbf{S} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -ie^{-i\varphi} & -(-i)e^{-i\varphi} \\ ie^{i\varphi} & ie^{i\varphi} \end{pmatrix} + \mathbf{S} \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \mathbf{S} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} (-i)^2 e^{-i\varphi} & -(-i)^2 e^{-i\varphi} \\ (i)^2 e^{i\varphi} & i^2 e^{i\varphi} \end{pmatrix} \\ &\quad + 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -ie^{-i\varphi} & ie^{-i\varphi} \\ ie^{i\varphi} & ie^{i\varphi} \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial\varphi} + \mathbf{S} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \\ \left[ \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \mathbf{S} \right] &= -\mathbf{S} + \frac{2i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi} & e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} & e^{i\varphi} \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial\varphi}\end{aligned}$$


---

$$\begin{aligned}\mathbf{S}^+ \left[ \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}, \mathbf{S} \right] &= -\mathbf{1} + i \underbrace{\begin{pmatrix} e^{i\varphi} & e^{-i\varphi} \\ -e^{i\varphi} & e^{-i\varphi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi} & e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} & e^{i\varphi} \end{pmatrix}}_{\begin{pmatrix} -1+1 & 1+1 \\ 1+1 & -1+1 \end{pmatrix}} \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \mathbf{S}^+ \left[ \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}, \mathbf{S} \right] &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 2i \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ 2i \frac{\partial}{\partial\varphi} & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{S}^+, [T_K, \mathbf{S}] &= -\frac{\omega}{2\rho^2} \begin{pmatrix} -1 & 2i \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ 2i \frac{\partial}{\partial\varphi} & -1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$


---

$$\Lambda = \frac{\omega}{2\rho^2} \begin{pmatrix} -1 & \frac{2}{i} \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ -\frac{2}{i} \frac{\partial}{\partial\varphi} & -1 \end{pmatrix}$$

$$\Lambda = -\frac{\omega}{2\rho^2} \begin{pmatrix} 1 & \frac{2}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{2}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} & 1 \end{pmatrix}$$

Der Hamilton-Operator in adiabatischer Darstellung lautet also

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_{ad} - \Lambda$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' &= \mathbf{S}^+ \mathcal{H} \mathbf{S} = \\ &= \begin{pmatrix} T_K + \frac{1}{2}(\omega - g)\rho^2 + \frac{\omega}{2\rho^2} & 0 \\ 0 & T_K + \frac{1}{2}(\omega - g)\rho^2 + \frac{\omega}{2\rho^2} \end{pmatrix} \\ &\quad + \frac{\omega}{\rho^2} \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ -\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Der Kopplungsoperator in adiabatischer Darstellung ist divergent für  $\rho \rightarrow 0$ , d.h. völliger Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung. In der Born-Oppenheimer-Näherung würden wir 2 Sätze von harmonischen Energieniveaus erwarten, mit vergrößerter bzw. verkleinerter Frequenz. Das wirkliche Energiespektrum sieht jedoch ganz anders aus (mit einer Ausnahme, wie wir noch sehen werden).

### 3 Berechnung des Spektrums

Auch der Renner-Teller-Hamiltonian besitzt eine Erhaltungsgröße, nämlich den vibronischen Drehimpuls (für  $\Lambda = 1$ ):

$$\mathbf{L} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{1} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

Es ist:

$$\left[ \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \mathcal{H} \right] = \begin{pmatrix} 0 & -g\rho^2 e^{-2i\varphi} \\ g\rho^2 e^{2i\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}g\rho^2 e^{-2i\varphi} \\ \frac{1}{2}g\rho^2 e^{2i\varphi} & 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}g\rho^2 e^{-2i\varphi} \\ -\frac{1}{2}g\rho^2 e^{+2i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}g\rho^2 e^{-2i\varphi} \\ \frac{1}{2}g\rho^2 e^{2i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2}g\rho^2 e^{-2i\varphi} \\ \frac{1}{2}g\rho^2 e^{+2i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \\
\left[ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \mathcal{H} \right] &= \begin{pmatrix} 0 & -g\rho^2 e^{-2i\varphi} \\ -g\rho^2 e^{2i\varphi} & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

Also

$$\boxed{[\mathbf{L}, \mathcal{H}] = 0}$$

Wir können also die Eigenfunktionen von  $\mathcal{H}$  nach Quantenzahlen von  $\mathbf{L}$  klassifizieren.

Nach (8) sind die Eigenwerte von  $\mathbf{L}$  ganzzahlig:

$$\mathbf{L}\Psi_j = j\Psi_j, \quad j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Insbesondere brauchen wir bei der Entwicklung von  $\Psi_j$  nach Basisfunktionen nur solche mit demselben  $j$  betrachten. Die Basisfunktionen sind ( $\Lambda = 1$ )

$$|\psi_+; nl\rangle = |\psi_+\rangle |nl\rangle \quad ; \quad j = l + 1$$

$$|\psi_-; nl\rangle = |\psi_-\rangle |nl\rangle \quad ; \quad j = l - 1$$

Es ist also

$$\mathbf{L}|\psi_+; nl\rangle = (l + 1)|\psi_+; nl\rangle$$

$$\mathbf{L}|\psi_-; nl\rangle = (l - 1)|\psi_-; nl\rangle$$

Betrachten wir als Beispiel die Matrixdarstellung von  $\mathcal{H}$  für  $j = 1$ . Die Basisfunktionen mit  $j = 1$  sind:

$$|\psi_+; 00\rangle, |\psi_-; 22\rangle, |\psi_+; 20\rangle, |\psi_-; 42\rangle, |\psi_+; 40\rangle, |\psi_-; 62\rangle, \dots$$

Matrixelemente des Kopplungsterms:

$$\begin{aligned}
g < 00 | \rho^2 e^{-2i\varphi} | 22 \rangle & \quad (\Delta n = 2) \\
g < 22 | \rho^2 e^{2i\varphi} | 20 \rangle & \quad (\Delta n = 0) \\
g < 20 | \rho^2 e^{-2i\varphi} | 42 \rangle & \quad (\Delta n = 2) \\
g < 42 | \rho^2 e^{2i\varphi} | 40 \rangle & \quad (\Delta n = 0)
\end{aligned}$$

etc.

Die Matrixelemente können auf diejenigen von  $\rho e^{i\varphi}$  zurückgeführt werden:

$$\left. \begin{aligned}
\langle nl | \rho^2 e^{2i\varphi} | n'l' \rangle &= \sum_{n''l''} \underbrace{\langle nl | \rho e^{i\varphi} | n''l'' \rangle}_{\substack{\delta_{l, l''+1} \\ n'' = n \pm 1}} \underbrace{\langle n''l'' | \rho e^{i\varphi} | n'l' \rangle}_{\substack{\delta_{l'', l'+1} \\ n'' = n' \pm 1}} \\
&\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\substack{n = n'' \pm 1 = n' \pm 1 \pm 1 \\ n = n', n' + 2, n' - 2}}
\end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Diese Zustände sind abwechselnd durch Matrixelemente mit  $\Delta n = 0$  bzw.  $\Delta n = 2$  gekoppelt. Wegen der Auswahlregeln (9) ist die Matrix also wieder tridiagonal. Die Diagonalisierung liefert wie beim Jahn-Teller-Fall die Energieniveaus (Eigenwerte) und vibronischen Zustände (Eigenvektoren).

Die vibronische Wellenfunktion  $\Psi_\nu$  ist

$$\boxed{\Psi_{j\nu} = \sum_n C_{n,+}^{j\nu} |\psi_+ \rangle |n, j-1 \rangle + \sum_n C_{n,-}^{j\nu} |\psi_- \rangle |n, j+1 \rangle}$$

Wir berechnen damit schließlich die Intensitäten für Absorption aus den elektronischen und Schwingungsgrundzustand  $|\psi_0 \rangle |00 \rangle$  in den Renner-Teller-Zustand:

$$I_{j\nu} = | \langle 00 | \langle \psi_0 | \mathcal{H}_{int} | \Psi_{j\nu} \rangle |^2$$

$$\begin{aligned}
\langle 00 | \langle \psi_0 | \mathcal{H}_{int} | \Psi_{j\nu} \rangle &\sim \sum_n C_{n,+}^{j\nu} \langle 00 | \vec{\epsilon} \vec{\mu}_+ | n, j-1 \rangle \\
&\quad + \sum_n C_{n,-}^{j\nu} \langle 00 | \vec{\epsilon} \vec{\mu}_- | n, j+1 \rangle
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_+ &= \langle \psi_0 | \vec{\mu} | \psi_+ \rangle \\ \vec{\mu}_- &= \langle \psi_0 | \vec{\mu} | \psi_- \rangle = \vec{\mu}_+^*\end{aligned}$$

In Condon-Näherung ist  $\mu_{\pm}$  konstant. Nur Zustände mit  $j = \pm 1$  haben Intensität. Es ist

$$\boxed{I_{|1|,\nu} = 2|\tau|^2 |C_{0,+}^{1,\nu}|^2} \quad (\text{nur } j = \pm 1)$$

d.h. das Quadrat der 1. Komponente des Eigenvektors bestimmt die Linienintensität im Absorptionsspektrum.

Ein spezieller Fall liegt für  $j = 0$  vor: für das  $j = 0$ -Spektrum existiert eine exakte Lösung. Dies ist in der diabatischen Darstellung nicht unmittelbar offensichtlich. Wir gehen zweckmäßigerweise über zur adiabatischen Darstellung

$$\mathcal{H}' = \mathbf{S}^+ \mathcal{H} \mathbf{S}$$

Zur Klassifizierung des Spektrums müssen wir auch  $\mathbf{L}$  auf adiabatische Darstellung transformieren

$$\begin{aligned}\mathbf{L}' &= \mathbf{S}^+ \mathbf{L} \mathbf{S} \\ \mathbf{S} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} & -e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} & e^{i\varphi} \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Es ist

$$\begin{aligned}\mathbf{S}^+ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \mathbf{S} &= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \\ \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{S} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi} & e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} & e^{i\varphi} \end{pmatrix} + \mathbf{S} \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \mathbf{S}^+ \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{S} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{1}\end{aligned}$$

Die beiden konstanten Matrizen heben sich in der Summe weg und damit

$$\boxed{\mathbf{L}' = \mathbf{S}^+ \mathbf{L} \mathbf{S} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{1}}$$

vibronischer Drehimpuls  
in adiabatischer Darstellung

Natürlich kommutiert  $\mathbf{L}'$  mit  $\mathcal{H}'$  und  $j$  bleibt gute Quantenzahl.

Die Basisfunktionen in adiabatischer Darstellung sind

$$|\psi_{1,2}; nl \rangle = |\psi_{1,2} \rangle |nl \rangle$$

mit

$$j = l$$

Für  $j = l = 0$  verschwindet jedoch auch der Kopplungsoperator

$$\frac{\omega}{\rho^2} \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

d.h. Basiszustände  $|\psi_1; n0 \rangle$  und  $|\psi_2; n0 \rangle$  sind nicht gekoppelt. Die adiabatische Näherung wird in diesem Fall exakt.

Die Energieniveaus für  $j = 0$  sind durch die Potentialflächen

$$\frac{1}{2}(\omega \pm g)\rho^2 + \frac{\omega}{2\rho^2}$$

bestimmt. Da  $\omega/2\rho^2$  nur einen Zentrifugalterm beschreibt, sind die Lösungen bekannt (entspricht Drehimpuls 1 im isotropen 2-dimensionalen harmonischen Oszillator).

Diese Entkopplung des Problems in adiabatischer Darstellung gilt nur für  $j = 0$ , nicht für höhere  $j$ .

## 4 Diskussion von Renner-Spektren

Abb. IX. 1: Renner-Teller-Energieniveaus für einen  $\Pi$ -Zustand als Funktion der Kopplungskonstante  $g/\omega$ . Für  $j = 0$  ist die adiabatische Näherung exakt; die Niveaus entsprechen der unteren bzw. oberen Potentialfläche  $V_{1,2} = \frac{1}{2}(\omega \pm g)\rho^2$  mit dem Zentrifugalterm  $\omega/2\rho^2$ . Für  $j > 0$  sieht man dementsprechend die Wechselwirkungen der adiabatischen Energieniveaus aufgrund der nichtadiabatischen Kopplung  $\frac{\omega}{\rho^2} \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ . Nicht-Born-Oppenheimer-Effekte sind schwächer als beim Jahn-Teller-Effekt!

Abb. IX. 2: Renner-Teller-Energieniveaus für einen  $\Pi$ -Zustand im Falle schwacher Renner-Teller-Kopplung ( $g/\omega = 0.1$ ). Für  $j = 0$  sind alle Niveaus zu einem gegebenen  $n$  aufgespalten, für  $j > 0$  ist das unterste Niveau nicht aufgespalten. Die Niveaus mit  $j > 0$  sind zweifach entartet ( $\pm j$ ): der Entartungsgrad des ungestörten Systems ist  $2 \times (n + 1) = 2, 4, 6, 8, \dots$



$j = 2$

$j = 1$

$j = 0$

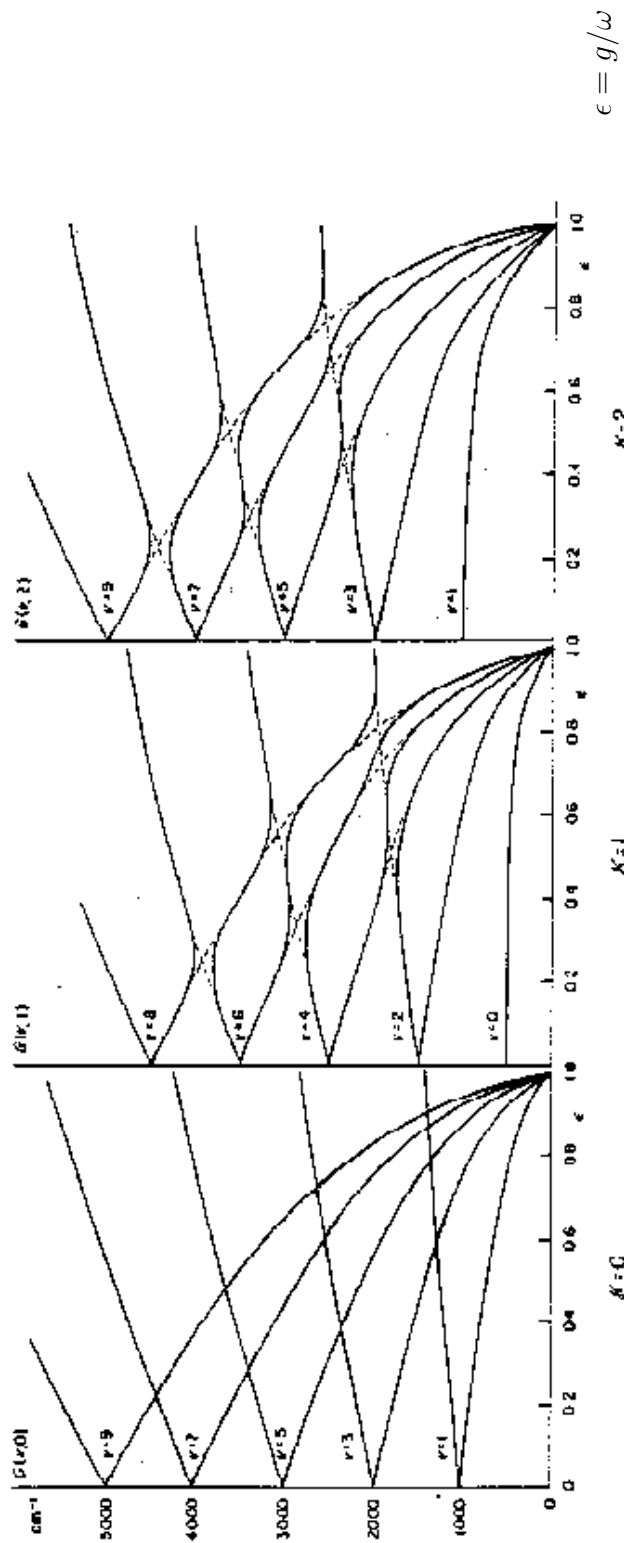


Fig. 5. Variation of energies of the  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$  vibronic levels of a  $\Pi$  electronic state as a function of the Renner parameter  $g$ . A bending frequency of  $500 \text{ cm}^{-1}$  is assumed; the lowest level for  $\epsilon = 0$  occurs therefore at an energy  $500 \text{ cm}^{-1}$  and corresponds to  $K = 1$  (central diagram). The broken line correlations correspond to the approximation in which the formulas (I, 39) and (I, 40) hold.

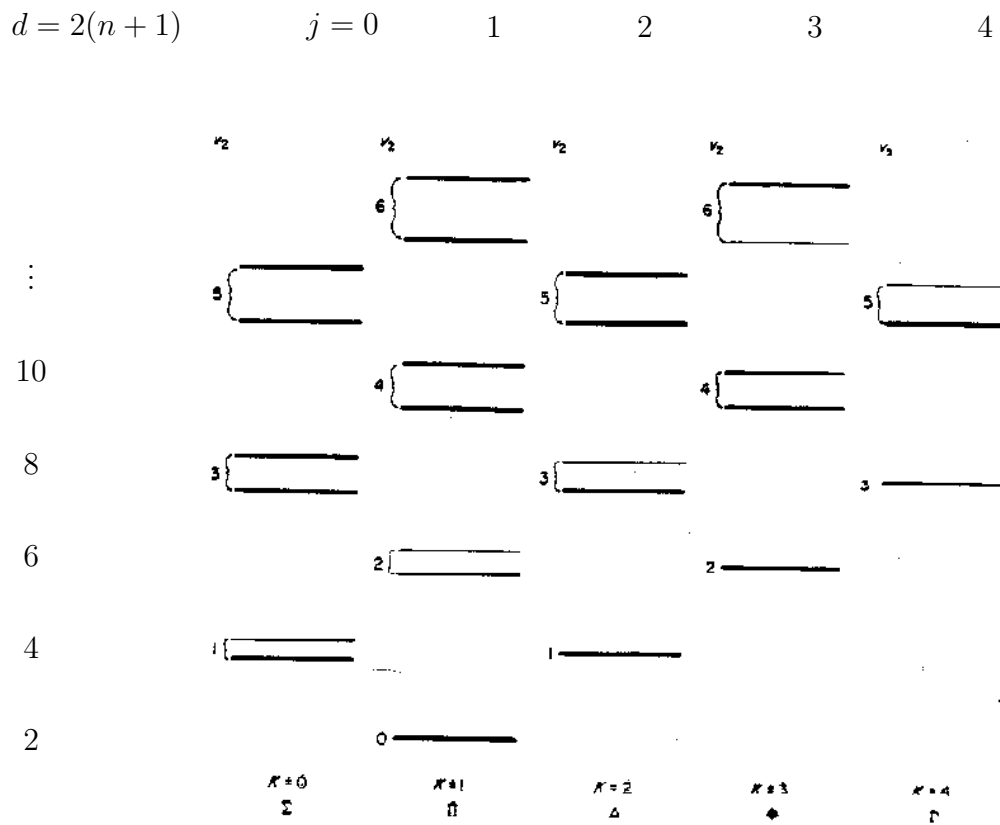


FIG. 6. Diagram of vibronic levels in a  $\Pi$  electronic state for  $\epsilon = 0.1$ . All levels except those with  $K = v_2 + 1$  occur in pairs on account of vibronic interaction. Anharmonicity is neglected.

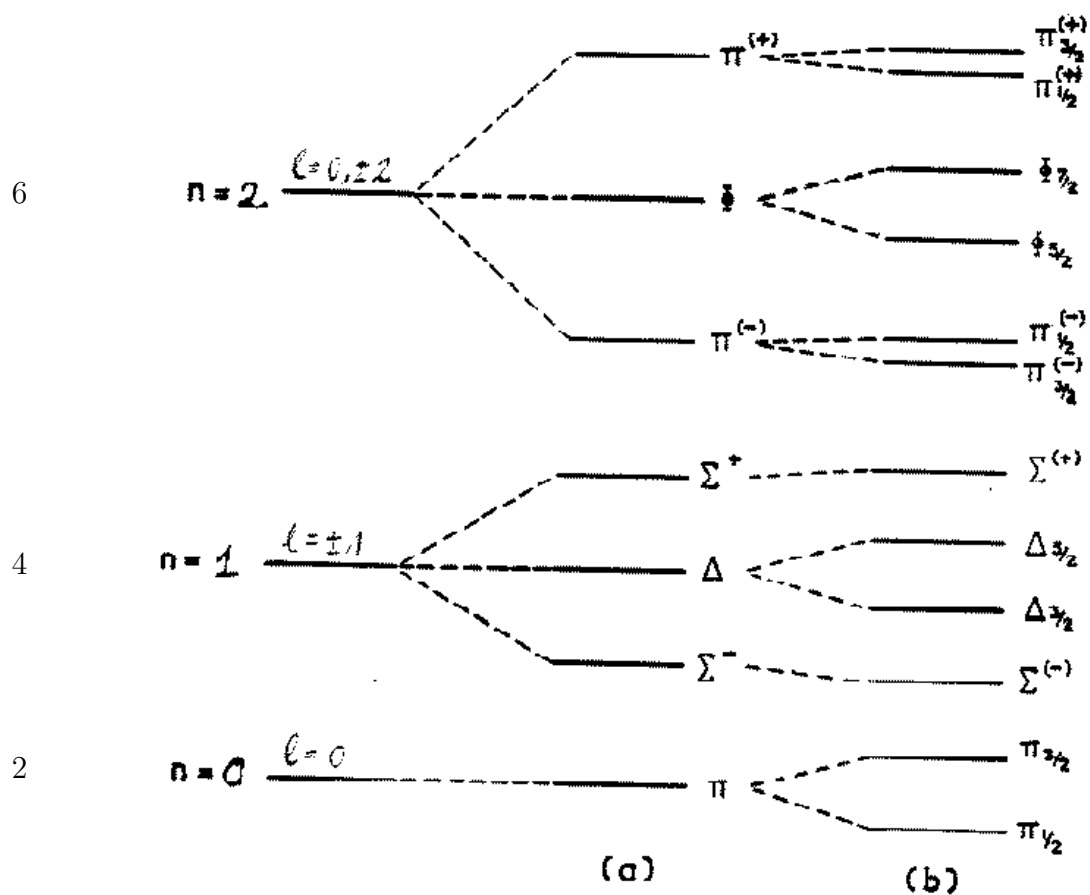
Herzberg III, S. 32

Abb. IX. 2

Abb. IX. 3: Aufspaltung der ungestörten Niveaus eines  ${}^2\Pi$ -Zustands (Entartungsgrad  $2 \times (n + 1)$ ) durch den Renner-Teller-Effekt (a). Die verbleibende 2-fache Entartung der Niveaus mit  $j > 0$  wird durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung im  ${}^2\Pi$ -Zustand aufgehoben (Spin-Bahn-Wechselwirkung  $<$  Renner-Teller-Wechselwirkung)

Abb. IX. 4: Ein bekanntes Beispiel: die  $\tilde{X}^2B_1$ - und  $\tilde{A}^2A_1$ -Zustände des  $\text{NH}_2$ -Radikals. In diesem Fall ist die anharmonische Beschreibung der Wechselschwingung nötig. Da für  $j = 0$  die adiabatischen Niveaus exakt sind, können die Potentialflächen durch Fit an die beobachteten  $j = 0$ -Niveaus bestimmt werden (1). Dies ist eine spezifische Eigenschaft des Renner-Teller-Effekts, die man in anderen vibronischen Kopplungssystemen nicht findet. (2) zeigt die beobachteten und berechneten Niveaus für  $j = 0 \dots 4$ . Die experimentellen Daten können quantitativ reproduziert werden.

$$d = 2(n + 1)$$



Level splittings caused by (a) Renner effect alone, (b) Renner effect and spin-orbit coupling.

### $^2\Pi$ elektronischer Zustand

J. A. Pople, Mol. Phys. 3, 16 (1960)

Abb. IX. 3

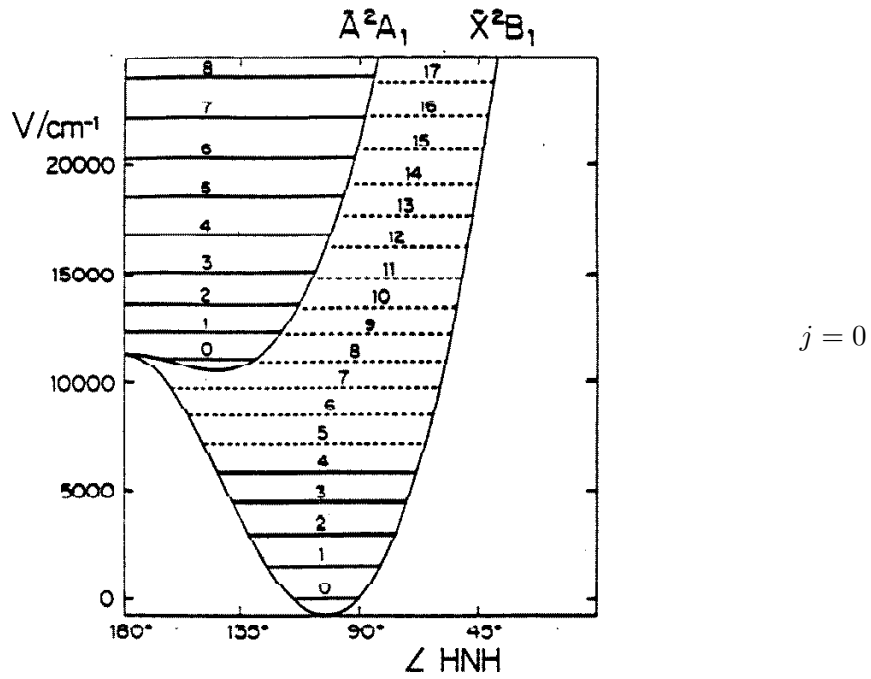


Figure 1. Bending potential energy curves for  $\tilde{X}^2B_1$  and  $\tilde{A}^2A_1$  states of  $\text{NH}_2$ . The positions of the observed (—) and calculated (-----)  $K_a = 0$  bending levels are indicated.

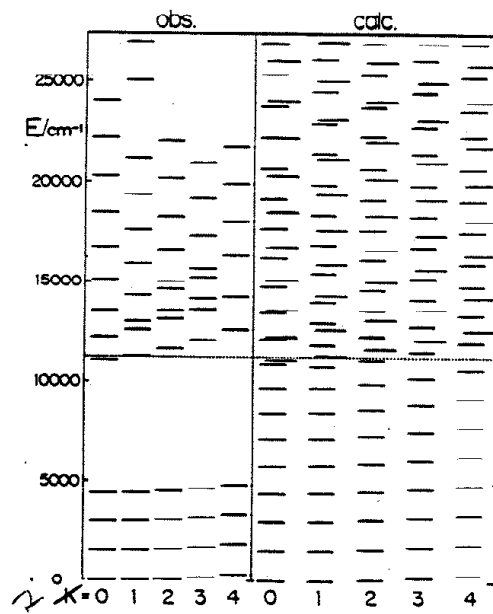


Figure 2. Observed (a) and calculated (b) vibronic level patterns in  $\text{NH}_2$ . The energy of the barrier to linearity is indicated by the broken horizontal line. Levels belonging in zeroth order to the  $\tilde{A}$  and  $\tilde{X}$  states are shown slightly displaced in order to distinguish them.

Ch. Jungen et al. *Mol. Phys.* **40**, 25 (1980)

Abb. IX. 4

Teil X

**Pseudo-Jahn-Teller-Effekt und  
vibronische Kopplung  
in linearen Molekülen**

# 1 Pseudo-Jahn-Teller-Effekt

Unter dem Pseudo-Jahn-Teller-Effekt versteht man die vibronische Wechselwirkung zweier nicht miteinander entarteter elektronischer Zustände über einen (oder mehrere) entarteten Schwingungsfreiheitsgrad.

Der typische Fall ist die Wechselwirkung eines entarteten elektronischen Zustands ( $E$ ) mit einem nichtentarteten Zustand ( $A$ ) über eine Schwingung von  $E$ -Symmetrie. Die Auswahlregel für die lineare Pseudo-Jahn-Teller-Kopplung ist

Pseudo-Jahn-Teller:

$$\Gamma_E \times \Gamma_A \supset \Gamma_{PJT} \quad (1)$$

Im  $E$ -Zustand wirkt normalerweise die (lineare) Jahn-Teller-Kopplung gemäß der Auswahlregel

Jahn-Teller:

$$(\Gamma_E)^2 \supset \Gamma_{JT} \quad (2)$$

In den üblichen Punktgruppen erfordern die Auswahlregeln (1, 2) Schwingungen von  $E$ -Symmetrie. Im einzelnen sind sie Auswahlregeln unterschiedlich und können gemäß der Haupt-Symmetrieachse klassifiziert werden.

In Gruppen mit dreizähligen Achsen ( $C_{3v}, D_{3h}, O, T$ ) gilt

$$\Gamma_E \times \Gamma_A \supset E \quad \text{und} \quad (\Gamma_E)^2 \supset E$$

d.h. Schwingungen von  $E$ -Symmetrie sind gleichzeitig Jahn-Teller- und Pseudo-Jahn-Teller-aktiv.

In Gruppen mit fünfzähliger Achse kann keine Schwingung gleichzeitig Jahn-Teller-aktiv und Pseudo-Jahn-Teller-aktiv ein.

In der Gruppe  $D_{6h}$  hängt es von der Symmetrie der beteiligten elektronischen Zustände ab, ob dieselben Schwingungen oder verschiedene Schwingungen Jahn-Teller- und Pseudo-Jahn-Teller-aktiv sind.

Bekannte Beispiele:

(i) Elektronische Zustände  $B_{1u}, E_{1u}$  ( $\pi\pi^*$ -Zustände von Benzol)

$$\Gamma_{PJT} = \Gamma_{JT} = E_{2g}$$

(ii) Elektronische Zustände  $A_{2u}, E_{2g}$  (Benzol-Kation)

$$\Gamma_{PJT} = E_{2u}, \quad \Gamma_{JT} = E_{2g}$$

Die Aufstellung des Hamiltonoperators erfolgt mit denselben Methoden (Taylor-Entwicklung und Symmetrie-Überlegungen) wie für Jahn-Teller- und Renner-Teller-Effekt behandelt.

Der elektronische Raum ist durch die Komponenten  $\psi_+, \psi_-$  des  $E$ -Zustands sowie Wellenfunktion  $\psi_A$  des  $A$ -Zustands gegeben. Der vibronische Hamiltonoperator ist demgemäß eine  $3 \times 3$ -Matrix.

Für den Fall einer dreizähligen Achse und Berücksichtigung einer  $E$ -Schwingung mit Polarkoordinaten  $\rho, \varphi$  erhält man

$$\mathcal{H} = h_0 \mathbf{1} + \begin{pmatrix} E_E & \lambda \rho e^{-i\varphi} & \kappa \rho e^{+i\varphi} \\ \lambda \rho e^{+i\varphi} & E_A & \lambda \rho e^{-i\varphi} \\ \kappa \rho e^{-i\varphi} & \lambda \rho e^{+i\varphi} & E_E \end{pmatrix}$$



- $E_E, E_A$  : vertikale Anregungsenergien;  $\Delta = |E_E - E_A|$
- $\lambda$  : Pseudo-Jahn-Teller-Kopplungskonstante
- $\kappa$  : Jahn-Teller-Kopplungskonstante
- $h_0$  : 2-dimensionaler isotroper harmonischer Oszillator
- $\mathbf{1}$  : dreidimensionale Einheitsmatrix

Wie oben bemerkt, kann in einigen Punktgruppen  $\kappa \equiv 0$  aus Symmetriegründen sein.

Wir wollen uns hier der Einfachheit halber generell auf den reinen Pseudo-Jahn-Teller-Effekt beschränken, d.h.

$$\mathcal{H} = h_0 \mathbf{1} + \begin{pmatrix} E_E & \lambda \rho e^{-i\varphi} & 0 \\ \lambda \rho e^{+i\varphi} & E_A & \lambda \rho e^{-i\varphi} \\ 0 & \lambda \rho e^{+i\varphi} & E_E \end{pmatrix}$$

In diesem Fall gibt es wieder einen vibronischen Drehimpuls als Konstante der Bewegung

$$[\mathbf{L}, \mathcal{H}] = 0$$

$$\mathbf{L} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{1} + \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Wie man sieht, sind die Eigenwerte ganzzahlig

$$j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Eigenfunktionen von  $\mathcal{H}$  können durch  $j$  klassifiziert werden

$$\mathcal{H}\Psi_{j\nu} = E_{j\nu}\Psi_{j\nu}$$

## 2 $\Sigma$ - $\Pi$ vibronische Kopplung in linearen Molekülen

In  $D_{\infty h}, C_{\infty v}$  gilt

$$\Sigma \times \Pi = \Pi$$

d.h. die Winkelschwingung von  $\Pi$ -Symmetrie kann  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Zustände in erster Ordnung koppeln. Wenn  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Zustände energetisch nahe sind, kann die  $\Sigma$ - $\Pi$ -Wechselwirkung wichtiger sein als der Renner-Teller-Effekt, der ja von 2. Ordnung in  $\rho$  ist.

Wir haben wieder drei diabatische elektronische Zustände, nämlich die Komponenten  $\psi_{\pm}$  des  $\Pi$ -Zustands mit  $\Lambda = \pm 1$  und den  $\Sigma$ -Zustand mit  $\Lambda = 0$ . Der vibronische Hamiltonoperator ist also eine  $3 \times 3$  Matrix.

Die Herleitung der Kopplungsmatrixelemente erfolgt wie im Renner-Teller-Fall (Transformationsverhalten bezüglich Drehung um die Molekülachse).

Unter Berücksichtigung von Termen bis zu 2. Ordnung in  $\rho$  ergibt sich

$$\mathcal{H} = h_0 \mathbf{1} + \begin{pmatrix} E_{\Pi} & \lambda \rho e^{-i\varphi} & \frac{1}{2} g \rho^2 e^{-2i\varphi} \\ \lambda \rho e^{+i\varphi} & E_{\Sigma} & \lambda \rho e^{-i\varphi} \\ \frac{1}{2} g \rho^2 e^{+2i\varphi} & \lambda \rho e^{+i\varphi} & E_{\Pi} \end{pmatrix}$$

$E_{\Pi}, E_{\Sigma}$  : vertikale Anregungsenergien;  $\Delta = |E_{\Pi} - E_{\Sigma}|$

$\lambda$  :  $\Sigma$ - $\Pi$ -Kopplungskonstante

$g$  : Renner-Teller-Kopplungskonstante

$h_0$  : 2-dimensionaler isotroper harmonischer Oszillator

$\mathbf{1}$  : dreidimensionale Einheitsmatrix

Wir wollen uns hier auf die reine  $\Sigma$ - $\Pi$ -Kopplung beschränken, d.h. die quadratische Renner-Teller-Kopplung vernachlässigen:

$$\mathcal{H} = h_0 \mathbf{1} + \begin{pmatrix} E_{\Pi} & \lambda \rho e^{-i\varphi} & 0 \\ \lambda \rho e^{+i\varphi} & E_{\Sigma} & \lambda \rho e^{-i\varphi} \\ 0 & \lambda \rho e^{+i\varphi} & E_{\Pi} \end{pmatrix}$$

Ist identisch mit dem reinen Pseudo-Jahn-Teller-Hamiltonoperator. Reine Pseudo-Jahn-Teller-Kopplung und reine  $\Sigma$ - $\Pi$ -Kopplung sind also äquivalent.

Es gibt daher auch den vibronischen Drehimpuls als Konstante der Bewegung

$$[\mathbf{L}, \mathcal{H}] = 0$$

$$\mathbf{L} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{1} + \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H}\Psi_{j\nu} = E_{j\nu}\Psi_{j\nu}, \quad j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

### 3 Adiabatische Potentialflächen

Wie üblich

$$\det \begin{pmatrix} E_E - V & \lambda \rho e^{-i\varphi} & 0 \\ \lambda \rho e^{+i\varphi} & E_A - V & \lambda \rho e^{-i\varphi} \\ 0 & \lambda \rho e^{+i\varphi} & E_E - V \end{pmatrix} = 0$$

$$(E_E - V)\{(E_A - V)(E_E - V) - \lambda^2 \rho^2\}$$

$$-\lambda \rho e^{-i\varphi} \begin{vmatrix} \lambda \rho e^{+i\varphi} & \lambda \rho e^{-i\varphi} \\ 0 & E_E - V \end{vmatrix} = 0$$

$$(E_E - V)\{(E_A - V)(E_E - V) - 2\lambda^2 \rho^2\} = 0$$

Eine Lösung ist also  $V = E_E$ ; die beiden anderen ergeben sich aus der quadratischen Gleichung zu

$$V_{\pm} = \frac{E_E + E_A}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_E - E_A)^2 + 8\lambda^2 \rho^2}$$

Nach Hinzunahme des harmonischen Potentials  $\frac{1}{2}\omega\rho^2$  haben wir also die drei Potentiale

$V_E = E_E + \frac{\omega}{2}\rho^2$ $V_{\pm} = \frac{1}{2}(E_E + E_A) + \frac{1}{2}\omega\rho^2 \pm \sqrt{(E_E - E_A)^2/4 + 2\lambda^2\rho^2}$
---

Eine Komponente des  $E$ -Zustands bleibt also unverändert, während die andere mit dem  $A$ -Zustand wechselwirkt und Abstoßung zeigt.

Bei genügend starker Kopplung ( $2\lambda^2 > \omega\Delta$ ) entwickelt die tiefste Potentialfläche ( $V_-$ ) ein Minimum bei  $\rho \neq 0$ . Das ist in Abb. X. 1 illustriert.

Der Nicht-Born-Oppenheimer-Kopplungsoperator  $\hat{\Lambda}$  kann wie in vorangegangenen Beispielen berechnet werden. Der Ausdruck ist ziemlich kompliziert.

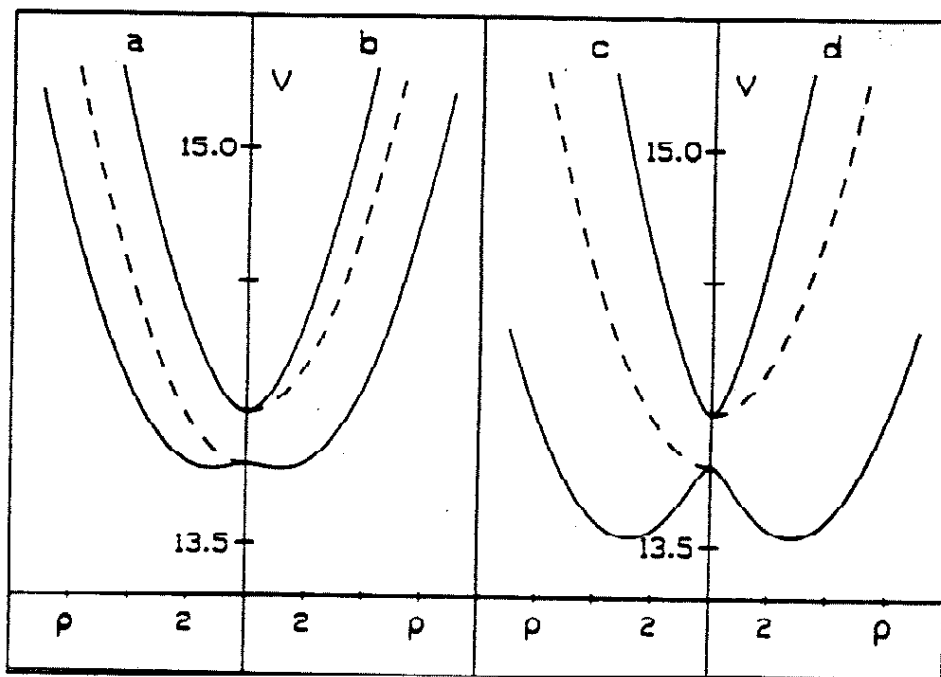


FIG. 19. Potential energy curves  $V_{\pm}$  (full lines) and  $V_{\Pi}$  (dashed lines) for  $\Sigma$ - $\Pi$  vibronic coupling.

The values of the parameters (all in electron volts) are as follows:

- |     |                   |                      |                             |
|-----|-------------------|----------------------|-----------------------------|
| (a) | $E_{\pi} = 13.8,$ | $E_{\sigma} = 14.0,$ | $\lambda = \omega = 0.09;$  |
| (b) | $E_{\pi} = 14.0,$ | $E_{\sigma} = 13.8,$ | $\lambda = \omega = 0.09;$  |
| (c) | $E_{\pi} = 13.8,$ | $E_{\sigma} = 14.0,$ | $\lambda = 2\omega = 0.18;$ |
| (d) | $E_{\pi} = 14.0,$ | $E_{\sigma} = 13.8,$ | $\lambda = 2\omega = 0.09.$ |

Abb. X. 1

## 4 Berechnung des Spektrums

Wie üblich: Basis aus diabatischen elektronischen Zuständen

$$|\psi_+ \rangle, |\psi_- \rangle, |\psi_0 \rangle \quad (\Lambda = 1, -1, 0)$$

und 2-dimensionalen harmonischen Oszillator-Zuständen

$$|nl \rangle$$

Gute Quantenzahl:  $j = l + \Lambda$

Es genügt, Basisfunktionen zu einem festen  $j$  zu betrachten.

Beispiel:  $j = 0$ :

$$|\psi_0 \rangle |00 \rangle; |\psi_+ \rangle |1 - 1 \rangle; |\psi_- \rangle |11 \rangle; |\psi_0 \rangle |20 \rangle; |\psi_+ \rangle |3 - 1 \rangle; |\psi_- \rangle |31 \rangle; \dots$$

Matrixelemente:

$$\begin{aligned} \langle nl | \langle \psi_0 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle | n'l' \rangle &= (E_A + (n+1)\omega) \delta_{nn'} \delta_{ll'} \\ \langle nl | \langle \psi_{\pm} | \mathcal{H} | \psi_{\pm} \rangle | n'l' \rangle &= (E_E + (n+1)\omega) \delta_{nn'} \delta_{ll'} \\ \langle nl | \langle \psi_{\pm} | \mathcal{H} | \psi_{\mp} \rangle | n'l' \rangle &= 0 \quad (\text{keine JT - bzw. RT - Kopplung}) \\ \langle nl | \langle \psi_- | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle | n'l' \rangle &= \lambda \langle nl | \rho e^{-i\varphi} | n'l' \rangle \\ \langle nl | \langle \psi_0 | \mathcal{H} | \psi_+ \rangle | n'l' \rangle &= \lambda \langle nl | \rho e^{+i\varphi} | n'l' \rangle \end{aligned}$$

Mit den bekannten Matrixelementen von  $\rho e^{\pm i\varphi}$  erhält man die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators für  $j = 0$  : pentadiagonal (Abb. X. 2).

Hamilton-Matrix für  $j = 0$ :

$j = 0$	(0,00)	(+,1 - 1)	(-,11)	(0,20)	(+,3 - 1)	(-,31)
(0,00)	$E_A$	$\lambda$	$\lambda$	0	0	0
(+,1 - 1)	$\lambda$	$E_E + \omega$	0	$\lambda$	0	0
(-,11)	$\lambda$	0	$E_E + \omega$	$\lambda$	0	0
(0,20)	0	$\lambda$	$\lambda$	$E_A + 2\omega$	$\sqrt{2}\lambda$	$\sqrt{2}\lambda$
(+,3 - 1)	0	0	$\lambda$	$\sqrt{2}\lambda$	$E_E + 3\omega$	0
(-,31)	0	0	0	$\sqrt{2}\lambda$	0	$E_E + 3\omega$

Abb. X. 2

Bemerkung: Im Fall  $j = 0$  läßt sich die Hamiltonmatrix durch eine einfache Basistransformation (plus und minus-Linear kombination)

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{|\psi_+ \rangle |n, -1 \rangle \pm |\psi_- \rangle |n, +1 \rangle\}$$

auf Tridiagonalform bringen (Minus-Linear kombination entkoppelt). Dies geht nicht mehr für  $j \neq 0$ . Im allgemeinen hat man also Pentadiagonal-Matrizen zu diagonalisieren.

Für Absorption aus  $|00 \rangle$  eines nicht entarteten Anfangszustands ergibt sich die Intensität aus den Eigenvektorkoeffizienten zu den Basiszuständen

$$|\psi_+ \rangle |00 \rangle; |\psi_- \rangle |00 \rangle; |\psi_0 \rangle |00 \rangle$$

(falls  $E$  und  $A$ -Zustände dipolerlaubt sind)

Es folgt sofort, daß nur  $j = 0$  und  $j = \pm 1$  vibronische Zustände auftreten können.

$j = 0$ : Intensität von  $A$ ;  $j = \pm 1$ : Intensität von  $E$ .

Abb. X. 3 zeigt ein Korrelationsdiagramm der Energieniveaus (d.h. als Funktion von  $\lambda$ ) für den Fall  $\Delta = \omega$ . Niveaus mit verschiedenen  $j$  können kreuzen, nicht aber Niveaus zu gleichen  $j$ . Nur  $j = 0$  und  $j = 1$ -Niveaus sind im Spektrum sichtbar.



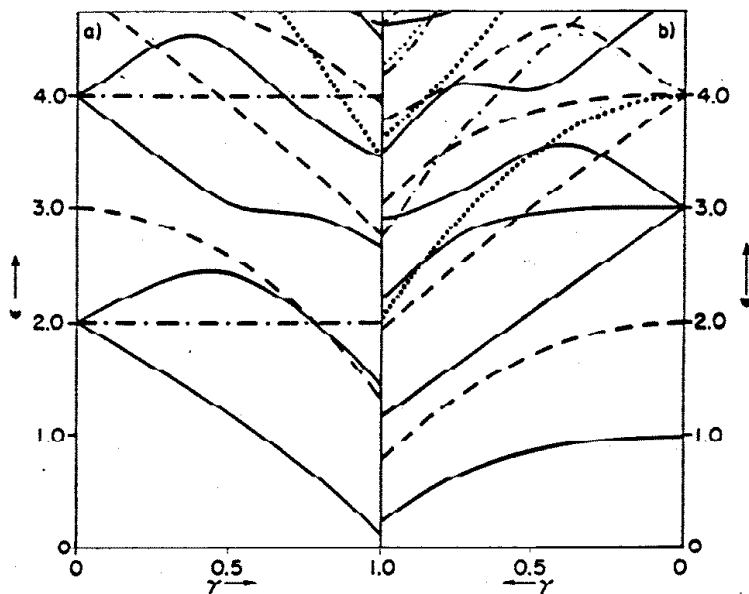


FIG. 1. Vibronic levels as functions of the linear PJT coupling,  $\gamma$ , for  $\Delta = \omega = 1.0, k = g = 0$ .  
 (a) *A*-type states:  $j = 0$  (—),  $j = 3$  (---),  $j = 6$  (···), decoupled states with  $j = 0$  (- · -); (b)  
*E*-type states:  $j = 1$  (—),  $j = 2$  (---),  $j = 4$  (···),  $j = 5$  (- · -),  $j = 7$  (···).

M.Z. Zgierski and M. Pawlikowski, JCP 70, 3444 (1970)

Abb. X. 3

## 5 Anwendungsbeispiele

Ein bekanntes Beispiel für starke Pseudo-Jahn-Teller-Kopplung sind die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -angeregten Valenzzustände von Benzol.

Aus der  $\pi(e_{1g}) \rightarrow \pi^*(e_{1u})$ -Anregung erhält man folgende Zustände (in dieser energetischen Reihenfolge):

Tripletts:  ${}^3B_{1u}, {}^3E_{1u}, {}^3B_{2u}$

Singulettts:  ${}^1B_{2u}, {}^1B_{1u}, {}^1E_{1u}$

Es ist  $E_{1u} \times B_{1u} = E_{2g}$

$E_{1u} \times B_{2u} = E_{2g}$

Die vier  $E_{2g}$ -Schwingungen  $\nu_6, \nu_7, \nu_8, \nu_9$  können also  $E_{1u}$  mit  $B_{1u}, B_{2u}$  koppeln: Pseudo-Jahn-Teller-Kopplung.

In der Singulett-Mannigfaltigkeit ist nur der  $E_{1u}(S_3)$  dipol-erlaubt. Die  $B_{2u}(S_1)$  und  $B_{2u}(S_2)$ -Zustände erhalten Intensität durch vibronische Kopplung mit  $E_{1u}$ : vibronisch induzierte Übergänge:

$S_1({}^1B_{2u})$ :  $\nu_6$  ist die dominante induzierende Mode.

$S_2({}^1B_{1u})$ :  $\nu_8$  ist die dominante induzierende Mode.

In der Triplet-Mannigfaltigkeit ist die  ${}^3E_{1u} - {}^3B_{1u}$ -Kopplung über  $\nu_8$  besonders stark.

Abb. X. 4 Empirisches Modell von van der Waals et al. (1967)

Abb. X. 5 Moderne ab-initio-Rechnungen für Singulettts und Tripletts  
(W. J. Buma et al., JCP 93, 3733 (1990)).

Wenig spektroskopische Information vorhanden:  ${}^3B_{1u}(T_1)$  ist als Triplet nicht direkt optisch anregbar, der  ${}^1B_{1u}(S_2)$  ist extrem kurzlebig (interne Konversion) und daher diffus.

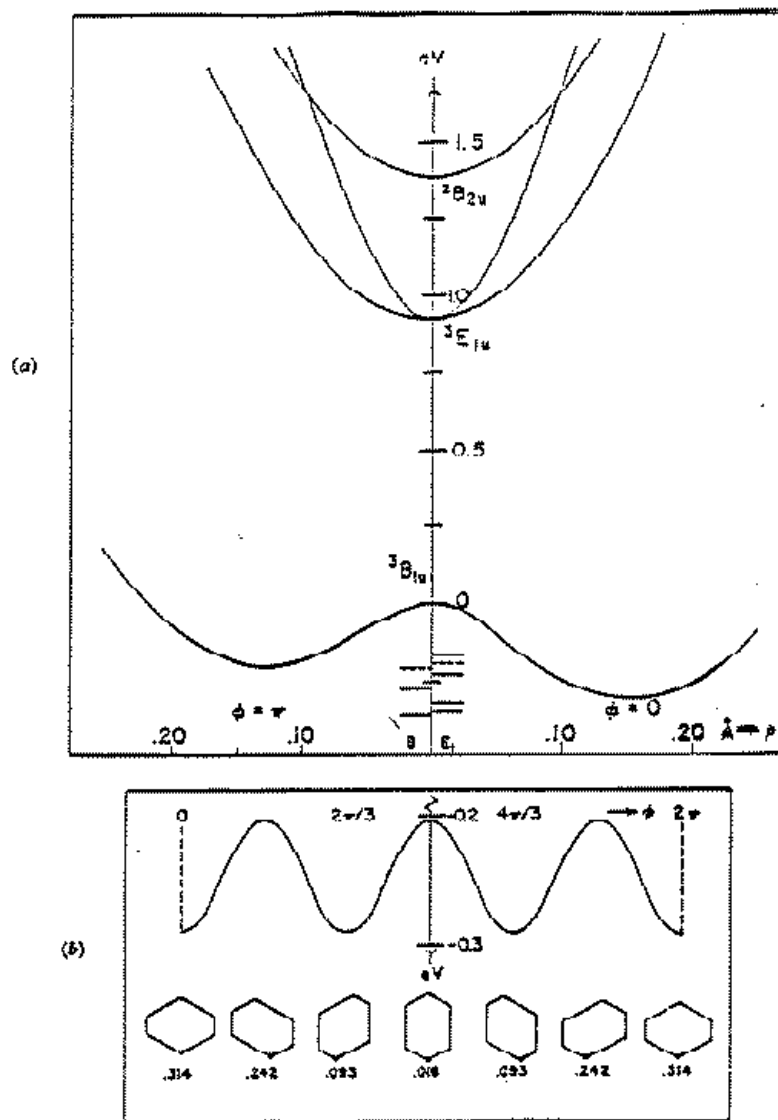


Figure 3. The electronic energy surface  $U_V(\rho, \varphi)$  of the lower triplet states of benzene as a function of  $Q_8$  symmetry displacements, according to a Pariser-type calculation. (a) Variation with  $\rho$ : cross section  $U_V(\rho, 0)$ ,  $U_V(\rho, \pi)$ . (b) Variation with  $\varphi$  along the 'trough' of the lowest sheet. The corresponding variation of the spin density at one of the carbon atoms is also shown.

J. H. van der Waals et al., Mol. Phys. 13, 301 (1967)

Abb. X. 4

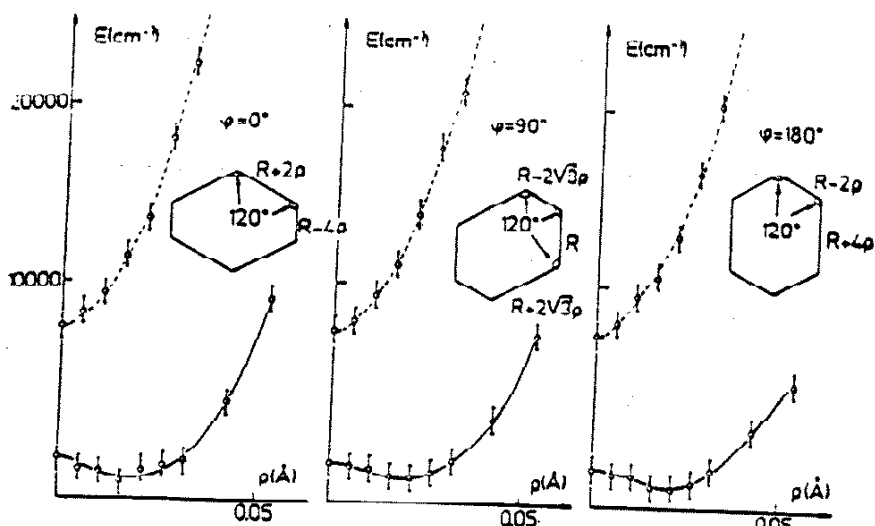


FIG. 3. Potential energy surfaces along the  $S_8(\rho, \varphi)$  symmetry coordinate for the  ${}^3B_{1u}$  state (solid line) and the component of the  ${}^3E_{1u}$  state (dashed line) to which the  ${}^3B_{1u}$  state is vibronically coupled. The zero of the energy is equal to the energy of  ${}^3B_{1u}$  state in hexagonal conformation. The bars represent the possible errors in the extrapolation process of the MRDCI method (Ref.49).

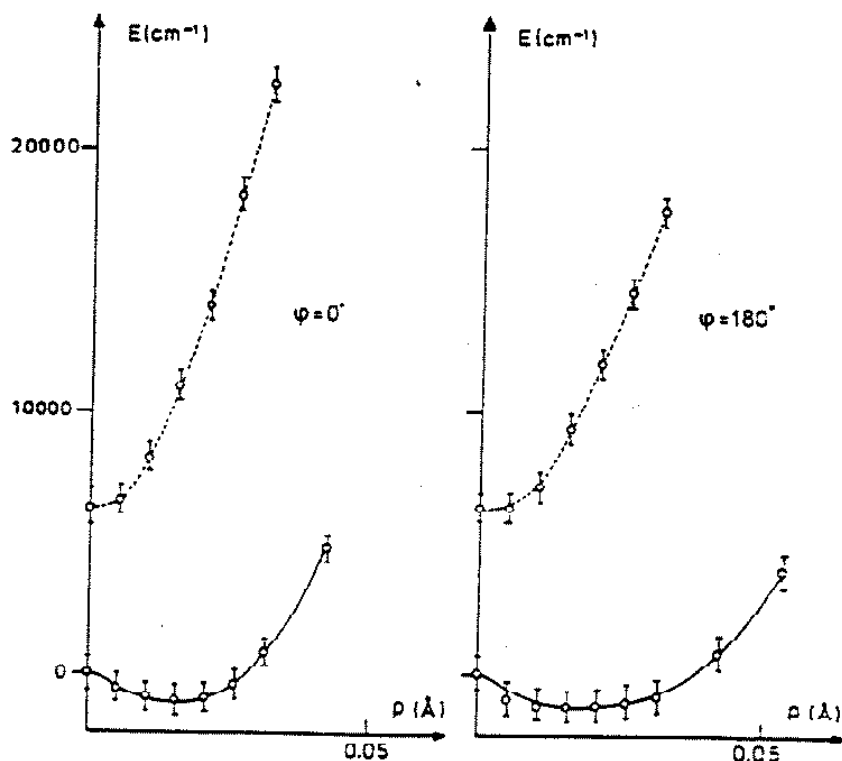


FIG. 4. Potential energy surfaces along the  $S_8(\rho, \varphi)$  symmetry coordinate for the  ${}^1B_{1u}$  state (solid line) and the component of the  ${}^1E_{1u}$  state (dashed line) to which the  ${}^1B_{1u}$  state is vibronically coupled. The zero of the energy corresponds to the energy of  ${}^1B_{1u}$  state in hexagonal conformation.

Als Beispiel für  $\Sigma$ - $\Pi$ -Kopplung betrachten wir die

$$\tilde{X}^2\Pi, \tilde{A}^2\Sigma$$

Zustände von  $\text{HCN}^+$  im Photoelektron-Spektrum von HCN. Der Energieabstand  $\Delta$  ist nur  $\simeq 0.2$  eV bei einer Winkelschwingungsfrequenz  $\omega \simeq 0.09$  eV. Also sind starke nicht-diabatische Effekte zu erwarten.

Abb. X. 6 Modell der  $\Sigma$ - $\Pi$ -Wechselwirkung in  $\text{HCN}^+$  aufgrund ab-initio-berechneter Kopplungskonstanten.

Es ist notwendig, die totalsymmetrische CN-Streckschwingung zu berücksichtigen (konische Durchschneidung).

Abb. X. 7 Experimentelles und berechnetes PE-Spektrum von HCN.

$\Pi$ -Zustand: Vibronisch induzierte  $v = 1$ -Niveaus der Biegeschwingung.

$\Sigma$ -Zustand: Struktur sehr komplex aufgrund resonanter Wechselwirkungen mit dem darunterliegenden  $\Pi$ -Zustand. Ohne vibronische Kopplung nicht interpretierbar.

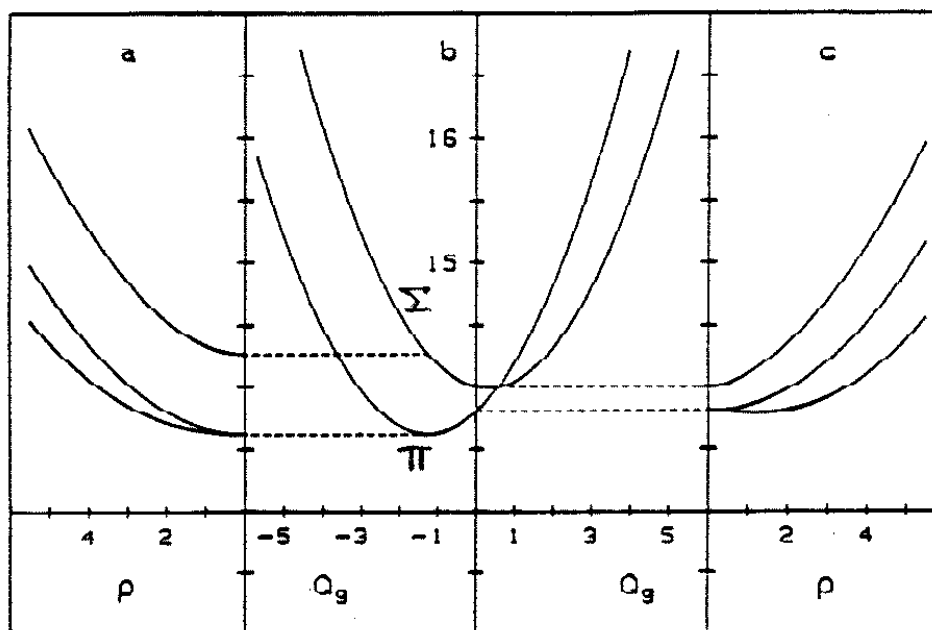


Fig. 40. Potential energy curves of the ground and first excited states of  $\text{HCN}^+$  as obtained from the parameters of Table X. (a) The bending potential energy curves for the ionic optimum bond length ( $Q_g = -1.26$ ). (b) The C–N stretching potential energy curves for linear geometry ( $\rho = 0$ ). (c) The bending potential energy curves for bond lengths appropriate to the ground state of the neutral molecule ( $Q_g = 0$ )

Abb. X. 6

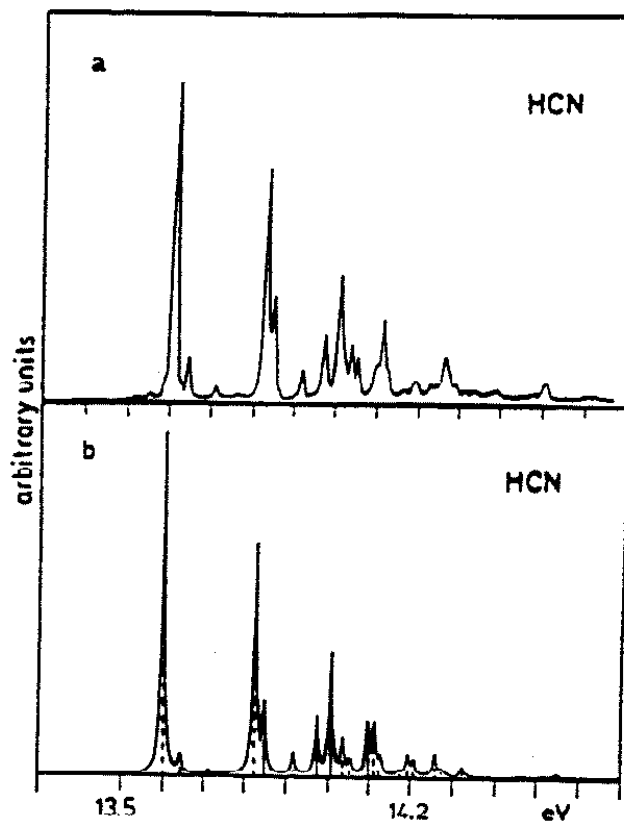


Fig. 39. The first band system of the photoelectron spectrum of HCN. (a) The envelope as deduced by Fridh and Åsbrink from experimental recording.<sup>256</sup> (b) The results of the theoretical calculation. The values of the parameters are given in Table X (linewidth fwhm = 0.008 eV). The  $\Pi$  and  $\Sigma$  vibronic states are drawn as dashed and full lines, respectively.

Abb. X. 7