

**Ab initio**

**Berechnungen positronierter Systeme**

**Inauguraldissertation**

Zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Jörg Andreas Stalder

aus Kottwil Luzern

Basel, 2004

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
auf Antrag von  
Prof. Dr. Martin Jungen und Prof. Dr. Hanspeter Huber

Basel, den

Prof. Dr. Jakob Wirz

Dekan

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Martin Jungen danken, dass er es mir ermöglicht hat auf diesem Gebiet eine Dissertation durchzuführen und für die stete Betreuung während dieser Jahre.

Dr. Viktor Yakontov danke ich für die vielfältigen mathematischen Methoden, die er mir beigebracht hat.

Dr. Romain Guérout danke ich für die Unterstützung und Geduld, meine Fragen rund um das Betriebssystem stets prompt und sachlich beantwortet zu haben.

Der Universität Basel danke ich für die finanzielle Unterstützung, ohne die es nicht möglich gewesen wäre diese Dissertation durchzuführen.



# Inhaltsverzeichnis

1	Einführung.....	1
2	Grundlagen der Gruppentheorie.....	4
2.1	Bedeutung des Begriffes Symmetrie bei Molekülen .....	5
2.2	Mathematischer Formalismus .....	6
2.2.1	Definition von Gruppen.....	7
2.2.2	Definition von Klassen.....	8
2.2.3	Definition von Symmetrieoperationen .....	10
2.2.3.1	Matrixdarstellung der Symmetrieoperationen .....	11
2.3	Anwendung der Gruppentheorie am Beispiel von H <sub>2</sub> O.....	13
2.3.1	Effekt der Symmetrieoperationen auf Funktionen $F(x,y,z)$ .....	17
2.3.2	Effekt der Symmetrieoperationen auf ein Molekül als ganzes.....	21
2.3.3	Symmetriegerechte Linearkombinationen .....	22
2.4	Die Punktgruppe C <sub>3v</sub> am Beispiel CH <sub>3</sub> Cl .....	24
2.4.1	Effekt der Symmetrieoperationen auf Funktionen $F(x,y,z)$ .....	26
2.4.2	Effekt der Symmetrieoperationen auf CH <sub>3</sub> Cl als Ganzes .....	29
2.4.3	Symmetriegerechte Linerkombinationen der Wasserstofforbitale.....	30
2.4.3.1	Symmetriegerechte Linerkombinationen p-Orbitale .....	32
3	Implementierung der Punktgruppe C <sub>3v</sub> .....	38
3.1	Schematischer Aufbau eines SCF-Programms .....	39
3.1.1	Integralberechnung bei C <sub>3v</sub> -Symmetrie.....	40
3.1.2	SCF-Programm für C <sub>3v</sub> -Symmetrie.....	41
3.1.2.1	Programm C <sub>3v</sub> -Symmetriebereinigung .....	42
4	Elektronen-Partikel Wechselwirkung .....	46
4.1	Der Hamiltonoperator für Kern-Elektronen Systeme .....	47
4.1.1	Born-Oppenheimer Approximation (BOA) .....	48
4.1.2	Das Antisymmetrieprinzip .....	49
4.1.3	Die Slaterdeterminante .....	50
4.1.4	Die Hartree-Fock Gleichung für Kern-Elektronen Systeme .....	51

4.2	Erweiterung des Hamiltonoperators.....	55
4.2.1	Erweiterung der Hartree-Fock Gleichungen .....	56
4.2.2	Adaption des SCF-Programmes .....	58
4.3	Resultate und Diskussion .....	60
4.3.1	H <sub>2</sub> und HF.....	60
4.3.2	H <sub>2</sub> O.....	70
4.3.3	LiH und LiF.....	75
4.3.4	NaCl, NaF, NaH und NaOH.....	86
4.3.5	CH <sub>3</sub> Cl und CH <sub>3</sub> F .....	106
5	Zusammenfassung und Ausblicke .....	117
6	Publikationsverzeichnis.....	121
7	Curriculum vitae.....	122

## **1 Einführung**

Bei Beta<sup>+</sup>-Zerfall wird ein Proton in ein Neutron und ein Positron umgewandelt. Somit wird die Ordnungszahl um eins erniedrigt, während die Massenzahl konstant bleibt. Ein gängiges Beispiel ist die Umwandlung von  ${}_{11}^{22}\text{Na}$  in  ${}_{10}^{22}\text{Ne}$  nach der Reaktionsgleichung (1-1).



Das bei diesem Prozess ausgesandte Positron kann mit einem Elektron annihilieren. Dies kann entweder „frei“ geschehen, das Positron annihiliert sofort mit einem vorhandenen Elektron“, oder es kommt zur Bildung eines aus einem Elektron und einem Positron bestehenden gebundenem System, dem sogenannten Positronium. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten; entweder beide Teilchen besitzen parallelen oder antiparallelen Spin. Ersteres wird auch ortho-Positronium, zweiteres para-Positronium genannt (in Anlehnung zu ortho- und para-Helium). Die beiden Systeme unterscheiden sich stark in der Anzahl  $\gamma$ -Quanten, welche bei der Annihilation ausgestrahlt werden, und ihrer Lebensdauer. Während beim ortho-Positronium mindestens 3  $\gamma$ -Quanten ausgestrahlt werden und eine durchschnittliche Lebensdauer von  $\tau = 1.4 \cdot 10^{-7}$  s beobachtet wird, strahlt das para-Positronium genau 2  $\gamma$ -Quanten mit der Energie 511 keV ab und besitzt eine durchschnittliche Lebensdauer von  $\tau = 1.25 \cdot 10^{-10}$  s<sup>1</sup>.

Die Annihilation von Positronen in Molekülen hängt stark von der molekularen Struktur ab. Gerade bei Hydrokarbonverbindungen können geringe Änderungen der Molekülgröße die beobachtete Annihilationsrate um Größenordnungen verändern. Zwei mögliche Mechanismen werden aus theoretischer Sicht angenommen. Einerseits die direkte Annihilation mit einem Elektron eines Moleküls, möglicherweise durch das Vorhandensein eines gebundenen Zustandes des Positrons beschleunigt, andererseits durch Einfangen des Positrons in einen angeregten Schwingungszustand des Moleküls<sup>2</sup>.

Historisch bedingt wird die Annihilationsrate mit dem dimensionslosen Parameter  $Z_{\text{eff}}$  (1-2)

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\lambda}{\pi \alpha_0^2 c n} \quad (1-2)$$

ausgedrückt, wobei mit  $\lambda$  die beobachtete Annihilationsrate, mit  $r_0$  der klassische Elektronenradius, mit  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und mit  $n$  die Moleküldichte<sup>3</sup> gemeint sind. Für kleine Atome und Moleküle kann  $Z_{eff}$  als die Anzahl vorhandener Elektronen angesehen werden, welche zum Annihilationsprozess beisteuern. Bei diesen Spezies ist  $Z_{eff}$  vergleichbar der Elektronenzahl der Atome, bzw. Moleküle. Diese Annäherung ist sehr grob. So hat beispielsweise atomarer Wasserstoff für  $Z_{eff}$  den Wert 8.0, obschon nur ein Elektron vorhanden ist<sup>4</sup>. Darüber hinaus wurden Annihilationsraten zwei Grössenordnungen höher als die Elektronenzahl bei Molekülen wie Butan beobachtet<sup>5</sup>.

Die Unterschiede rühren daher, dass (I-2) eine zu starke Vereinfachung der tatsächlichen Gegebenheiten darstellt.  $Z_{eff}$  stellt eine Modifikation der Dirac Annihilationsrate eines Positrons mit einem unkorrelierten Elektronengas dar. Die Wechselwirkungen eines niedrig-energetischen Positrons mit einem Mehrelektronen-System unterliegen jedoch starken Korrelationseffekten. Einerseits polarisiert ein Positron die Elektronenwolke, andererseits kann es zur Bildung von Positronium kommen, indem das sich Positron ein Elektron des Moleküls oder Atoms schnappt.

Durch theoretische Überlegungen kann man  $Z_{eff}$  entsprechend adaptieren<sup>2</sup>, sodass man (I-3)

$$Z_{eff} = \frac{\sigma v}{\pi r_0^2 c} (1 - e^{-\tau/\tau_a}) \quad (I-3)$$

erhält. Hierbei bedeuten  $\sigma$  die Wechselwirkungsquerschnitt,  $v$  die Geschwindigkeit des Positrons relativ zum Molekül,  $\tau$  die Positron-Atom, beziehungsweise die Positron-Molekül Wechselwirkungszeit und  $\tau_a$  die Annihilationszeit. Durch gebundene Zustände, welche eine hohe Positron-Atom, beziehungsweise Positron-Molekül Wechselwirkungszeit  $\tau$  aufweisen, können somit teilweise die zu hohen Werte für  $Z_{eff}$  erklärt werden. Die Bedingung dafür ist jedoch, dass gebundene Zustände vorhanden sind.

In dieser Arbeit werden diverse Moleküle auf das Vorhandensein gebundener Zustände hin untersucht. Die Berechnungen werden auf Niveau SCF durchgeführt und keine Korrelationseffekte miteinbezogen. Speziell dabei ist, dass sowohl für die Elektronen, wie auch für das Positron die gleiche Basis verwendet wird. Dadurch unterscheidet sich die hier verwendete Methode stark von den unter<sup>6</sup>, welche für das Positron eigens eine Basis verwenden.

<sup>1</sup>T.Mayer-Kuckuk, Atomphysik, Teubner, 1997, p.231 ff.

<sup>2</sup>K.Iwata et al., Phys. Rev. A **61**, 022719 (2000)

<sup>3</sup>K.Iwata et al., Phys. Rev. A **51**, 473 (1995)

<sup>4</sup>J.W.Humberston, J.B.G.Wallace, J. Phys. B **5**, 1138 (1972)

<sup>5</sup>D.A.L Paul, L. Saint-Pierre, Phys. Rev. Lett. **11**, 493 (1963)

<sup>6</sup>H.A.Kurtz, K.D.Jordan, J.Chem.Phys. **75**, 1876 (1981)

## **2 Grundlagen der Gruppentheorie**

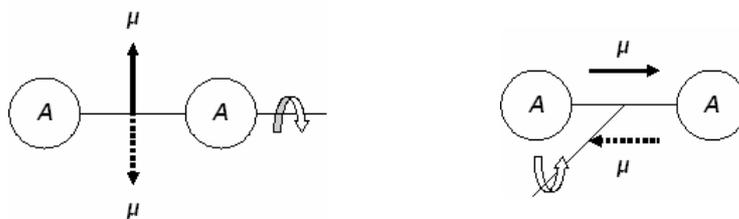
Im täglichen Leben sind wir uns den Umgang mit Symmetrie meist unbewusst gewohnt. Gegenstände unseres Alltags weisen häufig eine oder mehrere Symmetrien auf. Stühle, Tische, Teppiche und vieles mehr bis hin zu Gebäuden besitzen symmetrische Eigenschaften. Das menschliche Auge empfindet symmetrische Gegenstände meist ästhetischer als solche, die Symmetrie völlig entbehren. Das wohl bekannteste Beispiel symmetrischer Architektur ist der in Agra stehende Taj Mahal (*Abb. 2-1*)



*Abb. 2-1*

Abgesehen von der Ästhetik besitzt die Symmetrie aber auch einige praktische Eigenschaften, die den Umgang mit Molekülen einiges vereinfachen.

Betrachtet man beispielweise ein homonukleares zweiatomiges Molekül in Hinblick auf ein mögliches Dipolmoment, kann man dies von vorne herein ausschliessen, da durch Drehung des Moleküls um die Molekülachse, bzw. um eine zur Molekülachse normal stehende, jeweils ein entgegengesetztes Dipolmoment resultieren würde, womit das gesamte Dipolmoment zu 0 resultiert (*Abb. 2-2*).



*Abb. 2-2*

Dieses bewusst einfach gewählt Beispiel zeigt, dass man im allgemeinen mit dem Konzept der Symmetrie relativ einfach umgehen kann.

Die Gruppentheorie stellt einem hierzu das mathematische Rüstzeug zur Verfügung, um die Symmetrie und ihre Konsequenzen konkret behandeln zu können.

## **2.1 Bedeutung des Begriffes Symmetrie bei Molekülen**

Wird im Zusammenhang mit Molekülen der Begriff „Symmetrie“ verwendet, meint man damit, dass es im betrachteten Molekül zwei oder mehrere Atome, bzw. Atomgruppen, gibt, die zueinander bezüglich ihrer Raumposition äquivalent sind. Die Symmetrie äussert sich also in der Tatsache, dass sich äquivalente Atome/Atomgruppen durch eine oder mehrere *Operationen* (*Rotation, Spiegelung, Inversion, ...*) ineinander überführen lassen, d.h., ihre Position vertauschen. Nach einer erfolgten *Operation* lässt sich ein Molekül nicht von seinem Urbild unterscheiden.

Ob eine *Operation* tatsächlich physikalisch durchführbar ist oder nicht, spielt bei gruppentheoretischen Überlegungen keine Rolle. Einzig die äquivalente Vertauschung entscheidet darüber, ob eine Operation am betrachteten Molekül in Frage kommt.

Da die Symmetrie physikalische Eigenschaften wie Dipolmoment, Quadrupolmoment, Schwerpunkt, etc. bestimmt, kann deren Kenntnis bei geeigneter Anwendung die Berechnung solcher Eigenschaften wesentlich vereinfachen. In der Quantenchemie hat dies insbesondere seine Bedeutung, dass man Matrixelemente aus Symmetriegründen 0 setzen kann, bzw. Matrixelemente, die aus Symmetriegründen gleich sein müssen, nicht mehrfach berechnen muss. Man kann also mit Hilfe der Symmetrie Programme schneller gestalten, bzw. den Speicherbedarf verringern.

## **2.2 Mathematischer Formalismus**

Der mathematische Formalismus soll hier so kurz wie möglich und so detailliert wie nötig behandelt werden. Hierbei werden Grundlegende Begriffe der Gruppentheorie definiert und ihre Anwendung exemplarisch vorgeführt. Auf mathematische Herleitungen und Beweisführungen wird prinzipiell verzichtet.

**2.2.1 Definition von Gruppen**

Es sei eine Mengen  $G$  von Elementen gegeben:

$$G = \{A, B, C, \dots\} \tag{2.2.1-1}$$

Die Menge  $G$  bildet genau dann eine Gruppe, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind<sup>7</sup>:

1. Die Elemente können durch eine *Verknüpfung* miteinander in Beziehung gesetzt werden. Diese soll als „Multiplikation“ bezeichnet werden, obschon damit nicht zwingend die mathematische Multiplikation gemeint sein muss. D.h., dass ein beliebiges Element  $C$  der Menge  $G$  durch die *Verknüpfung* zweier weiterer Elemente  $A$  und  $B$  dargestellt werden kann.

$$A \bullet B = C \tag{2.2.1-2}$$

Wie genau die *Verknüpfung* zu verstehen ist, muss im einzelnen definiert werden.

Um die Allgemeinheit nicht zu beschränken, muss man weiter davon ausgehen, dass die *Verknüpfung* nicht *kommutativ* ist. *Kommutativität* trifft nur für spezielle Gruppen, die sog. *Abelschen* Gruppen zu.

2. Die Multiplikation innerhalb einer Gruppe ist geschlossen und eindeutig, d.h., dass das Produkt zweier Elemente der Gruppe wieder ein Element der Gruppe sein muss. Für die Elemente  $A, B, C$  und  $D$  einer Gruppe gelten also:  $A, B \in G$  mit  $A \bullet B = C$  und  $A \bullet B = D \Leftrightarrow C = D$ , wobei  $C \in G$

3. Die Multiplikation ist assoziativ. Also (ohne Beweis):

$$A \bullet B \bullet C = (A \bullet B) \bullet C = A \bullet (B \bullet C) \tag{2.2.1-3}$$

Dasselbe gilt auch für Multiplikationsketten mit mehr als drei Elementen.

4. Jede Gruppe enthält ein sog. Neutralelement  $E$  mit der Eigenschaft, dass gilt:

$$E \bullet A = A \bullet E = A \quad (2.2.1-4)$$

Das Neutralelement spielt hierbei dieselbe Rolle wie die Zahl 1 in der gewöhnlichen Multiplikation.

5. Zu jedem Element einer Gruppe gibt es genau ein inverses Element. Die übliche Notation für das Inverse Element  $A$  ist  $A^{-1}$ . Dem inversen Element kommt innerhalb der Gruppe keine besondere Bedeutung zu und trägt auch keine besondere Bezeichnung.

### 2.2.2 Definition von Klassen

Wie in (2.2.1) bereits erwähnt, kann man im allgemeinen nicht davon ausgehen, dass die Multiplikation kommutativ ist. Daraus ergibt sich eine recht interessante Eigenschaft, welche einige Elemente einer Gruppe zu einer Teilmenge formen. Diese Teilmenge wird als *Klasse* der Gruppe bezeichnet. Formal erhält man die Elemente einer Gruppe, die eine Klasse bilden, indem man von folgender Gleichung ausgeht<sup>8</sup>:

$$A \bullet B \bullet A^{-1} = X \quad (2.2.2-1)$$

$X$  ist dabei wiederum ein Element der Gruppe. Man setzt nun nacheinander alle Elemente der Gruppe für  $A$  ein. Die Menge der Elemente  $\{X, Y, \dots\}$  gehören dann zur selben Klasse.

Dies soll an einem Beispiel einer einfachen Substitutionsgruppe  $G = \{A, B, C, D, E, F\}$  verdeutlicht werden. Die Elemente stehen dabei für<sup>9</sup>

$$A = x$$

$$B = \frac{1}{1-x}$$

$$C = \frac{x-1}{x}$$

$$D = \frac{1}{x}$$

$$E = 1-x$$

$$F = \frac{x}{x-1}$$

## Kap 2 Grundlagen der Gruppentheorie

---

Diese sechs Elemente bilden unter der Verknüpfung der verketteten Funktionen eine Gruppe.

Beispielsweise ergibt somit  $E \bullet D = E\left(\frac{1}{x}\right) = 1 - \frac{1}{x} = \frac{x-1}{x}$ , was gemäss Definition  $C$

entspricht. Es bleibt noch die zu den Elementen  $A$  bis  $F$  Inversen zu definieren.

Element	Inverses
$A$	$A$
$B$	$C$
$C$	$B$
$D$	$D$
$E$	$E$
$F$	$F$

Um nun die Elemente zu erhalten, welche zur gleichen Klasse wie das Element  $B$  gehören, müssen alle Produkte der Form  $X \bullet B \bullet X^{-1}$  berechnet werden.

$A \bullet B \bullet A$	$B$
$B \bullet B \bullet C$	$B$
$C \bullet B \bullet B$	$B$
$D \bullet B \bullet D$	$C$
$E \bullet B \bullet E$	$C$
$F \bullet B \bullet F$	$C$

Dies bedeutet also, dass die Elemente  $B$  und  $C$  eine Klasse der Gruppe  $G$  bilden. Die Bedeutung der Klassen kommt insbesondere beim Verständnis der *Charaktertafeln* zum tragen.

### 2.2.3 Definition von Symmetrioperationen

Unter einer *Symmetrioperation* versteht man eine *Operation*, deren Anwendung auf ein Molekül eine räumliche Anordnung der Atome ergibt, die sich von der Ursprungslage nicht unterscheiden lässt. Zu einer *Symmetrioperation* ist dabei ein *Symmetrieelement* zugeordnet. Darunter versteht man einen geometrischen Ort, an dem die *Symmetrioperation* ausgeführt und durch diese nicht verändert wird<sup>10</sup>.

Folgende *Symmetrioperationen* werden in Punktgruppen unterschieden:

1. **Drehung** um  $(360/n)^\circ$  mit dem *Symmetrieelement* Drehachse. Das *Symmetrieelement* wird kurz als  $C_n$  bezeichnet. Dabei ist ferner zu beachten, dass ab  $n > 2$  eine Drehrichtung vorliegt, die definiert werden muss. Diese kann entweder im Uhr- oder Gegenuhrzeigersinn erfolgen.
2. **Spiegelung** mit dem *Symmetrieelement* der Spiegelebene. Das *Symmetrieelement* wird abhängig von seiner Lage zur höchstzähligen Drehachse entweder mit  $\sigma_v$ , Spiegelebene enthält Drehachse, oder  $\sigma_h$ , Drehachse steht normal zur Spiegelebene, bezeichnet. Eine vertikale Spiegelebene, welche die Hauptdrehachse enthält, und den Winkel zweier in einer  $\sigma_h$ -Spiegelebene liegenden  $C_2$ -Achsen genau teilt, wird  $\sigma_d$  genannt.
3. **Drehspiegelung** stellt die Kombination aus einer Drehung mit anschließender Spiegelung an einer zur Drehachse horizontaler Spiegelebene  $\sigma_h$  dar.
4. **Inversion** mit dem *Symmetrieelement* des Schwerpunktes. Diese Operation führt eine Punktspiegelung durch den Schwerpunkt aus. Das *Symmetrieelement* wird kurz als  $i$  bezeichnet.
5. **Einheitsoperation** ist eine triviale Operation, die das Molekül in seiner Ursprungslage belässt. Zur Anschauung kann man sich die Einheitsoperation auch als eine  $C_1$  Drehung vorstellen. Die *Symmetrioperation* selbst wird kurz mit  $E$  bezeichnet.

Die beschriebenen *Symmetrioperationen* wirken alle auf ein dreidimensionales Objekt und können somit als lineare Abbildungen aufgefasst werden. Allgemein werden lineare Abbildungen mit Hilfe von Matrizen dargestellt. Genau dieses Hilfsmittel der Matrizen kann man sich auch in der Gruppentheorie zunutze machen.

Einen Punkt gilt es dabei zu beachten. Es gibt kein Gesetz, welches einem vorschreibt, wie ein Molekül in einem Raum zu platzieren ist. Da dies völlig willkürlich geschieht, muss man sich auf eine Art einigen und diese bei der Betrachtung eines Moleküls beibehalten. Üblicherweise platziert man ein Molekül so, dass die höchstzählige Drehachse mit der z-Achse übereinstimmt. Lässt diese Konvention noch immer Spielraum offen für die Positionierung einiger Atome, wählt man deren Koordinaten so, dass sich für Anwendungen möglichst wenig „Probleme“ ergeben<sup>11</sup>.

Da in dieser Arbeit lediglich die *Symmetrioperationen* der **Drehung**, **Spiegelung** und die **Einheitsoperation** vorkommen, werden einzig diese genauer behandelt.

### 2.2.3.1 Matrixdarstellung der Symmetrioperationen

Für die **Einheitsoperation** gilt, dass jeder Punkt auf sich selbst zu liegen kommen muss. Dies ist nur durch eine Einheitsmatrix zu verwirklichen. Die **Einheitsoperation** hat demzufolge die Form

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.2.3.1-1)$$

und bewirkt effektiv, dass Urbild und Abbild identisch sind.

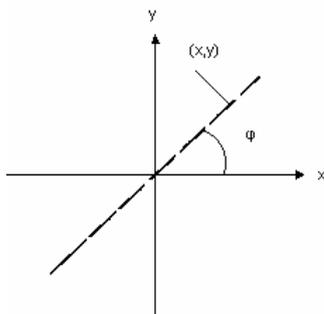
Eine Matrix, welche eine Drehung beschreibt, hat die Form<sup>12</sup>

$$\begin{pmatrix} \cos(\phi) & -\sin(\phi) & 0 \\ \sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.2.3.1-2)$$

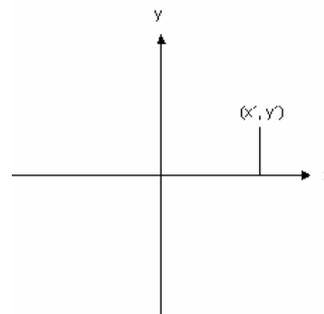
Wobei die z-Achse als Drehachse gewählt wurde.

Um die Spiegelung an einer Ebene, welche um einen beliebigen Winkel  $\varphi$ ,  $\pi > \varphi \geq 0$ , bezüglich der x-Achse gedreht ist, zu beschreiben, kann man diese als zusammengesetzte Operation zweier Drehungen und einer Spiegelung auffassen (*Abb. 2.2.3.1.-1,2,3,4*).

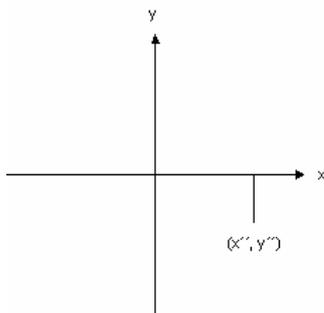
Der Einfachheit halber wurde eine Projektion entlang der z-Achse gewählt. Der Punkt  $(x,y)$  soll an der Spiegelebene gespiegelt werden (*Abb. 2.2.3.1.-1*). In (*Abb. 2.2.3.1.-2*) ist die Spiegelebene um den Winkel  $-\varphi$  gedreht, sodass die Spiegelebene die x-Achse enthält. Der Punkt  $(x,y)$  wird dadurch auf den Bildpunkt  $(x',y')$  abgebildet. Danach wird der Punkt  $(x',y')$  an der x-Achse gespiegelt und geht in den Punkt  $(x'',y'')$  über (*Abb. 2.2.3.1.-3*). Zuletzt wird die Spiegelebene wieder an ihre Ursprungsposition um den Winkel  $\varphi$  gedreht, sodass der Punkt  $(x'',y'')$  auf den durch die Spiegelung vorgesehenen Punkt  $(x''',y''')$  zu liegen kommt (*Abb. 2.2.3.1.-4*).



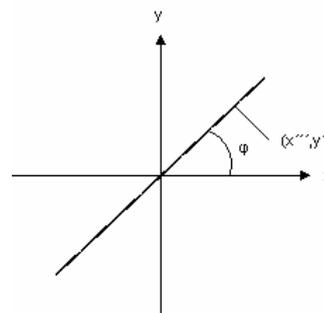
*Abb. 2.2.3.1.-1*



*Abb. 2.2.3.1.-2*



*Abb. 2.2.3.1.-3*



*Abb. 2.2.3.1.-4*

Die einzelnen Schritte können jeweils durch elementare Matrizen beschrieben werden. Die Abbildungsmatrix berechnet sich demnach wie folgt<sup>13</sup>:

$$\begin{pmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & \sin(\varphi) \\ -\sin(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(2\varphi) & \sin(2\varphi) \\ \sin(2\varphi) & -\cos(2\varphi) \end{pmatrix} \quad (2.2.3.1-3.a)$$

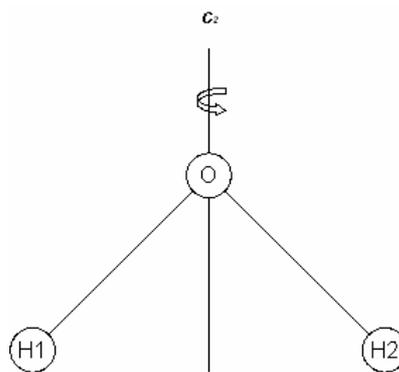
Für den Fall, dass die Spiegelebene die z-Achse enthält, lässt sich (*2.2.3.1-3.a*) leicht für dreidimensionale Spiegelungen umschreiben, und man erhält:

$$\begin{pmatrix} \cos(2\varphi) & \sin(2\varphi) & 0 \\ \sin(2\varphi) & -\cos(2\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.2.3.1-3)$$

Die Matrixdarstellung birgt einige Vorteile im Umgang mit Punktgruppen, die auf den ersten Blick nicht gerade ersichtlich sind. Darunter fallen beispielsweise *Direktprodukte* und *Projektionsmethode* (s.u).

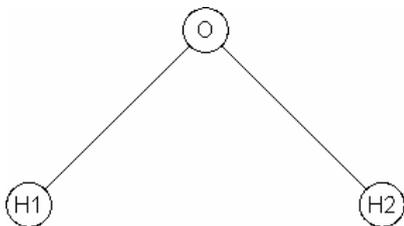
### 2.3 Anwendung der Gruppentheorie am Beispiel von H<sub>2</sub>O

Von den *Symmetrioperationen*, welche H<sub>2</sub>O in sich selbst überführen, ist zumindest die *C<sub>2</sub>*-Achse, welche den H-O-H Winkel halbiert, offensichtlich (*Abb. 2.3.-1*)<sup>14</sup>

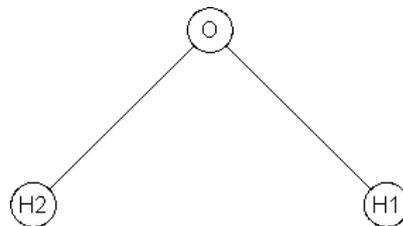


*Abb. 2.3-1*

Der Effekt der Operation besteht in der Vertauschung von H1 und H2, sodass sich vor und nach der Operation folgendes Bild ergibt (*Abb. 2.3.-2.a,b*)



*Abb. 2.3-2.a*, vor der Drehung



*Abb. 2.3-2.b*, nach der Drehung

Eine weitere *Symmetrioperation*, die einem ins Auge sticht, ist die Spiegelung des Moleküls an seiner Molekülebene (*Abb. 2.3.-3*)

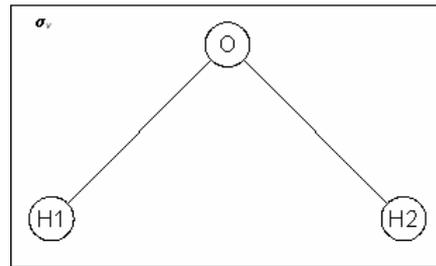


Abb. 2.3-3

Hierbei wird das Molekül vollständig belassen, sodass vor und nach der Operation beide Wasserstoffatome H1 und H2 ihre Position beibehalten.

Eine weitere Spiegelebene befindet sich normal zu  $\sigma_v$  und teilt den H-O-H Winkel in der Mitte (Abb. 2.3.-4). Dabei handelt es sich ebenfalls um eine  $\sigma_v$ -Spiegelebene und wird zur Unterscheidung von der ersteren mit  $\sigma_v'$  gekennzeichnet<sup>15</sup>.

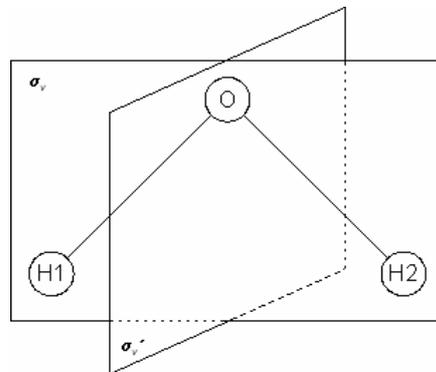


Abb. 2.3-4

Der Effekt dieser Spiegelung besteht wie bei der Drehung in einer Vertauschung der beiden Wasserstoffatome, sodass H1 auf die Position von H2 und umgekehrt zu liegen kommt (Abb. 2.3.-2.a,b).

Die Triviale *Symmetrioperation*, die Einheitsoperation ist selbstverständlich ebenfalls vorhanden, bedarf jedoch keiner eingehenden Diskussion da sie das Molekül unberührt lässt.

Um nun zu untersuchen, ob man alle *Symmetrioperationen* gefunden hat, kann man sich die Eigenschaft zunutze machen, dass diese eine Gruppe bilden, und somit die Bedingungen unter (2.2.1) erfüllen müssen.

Bei den folgenden Erläuterungen sei angemerkt, dass das Molekül in die (y,z)-Ebene gebettet ist und das Sauerstoffatom auf den Koordinatenursprung zu liegen kommt (Abb. 2.3.-5).

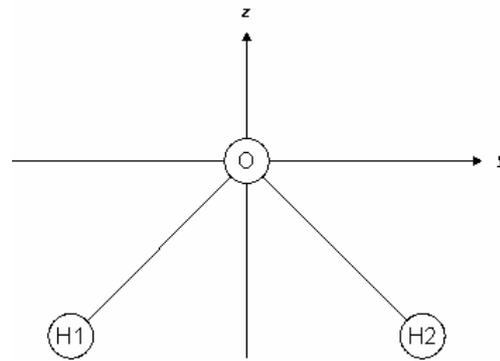


Abb. 2.3-5

Die vier gefundenen *Symmetrieelemente*,  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_v$ ,  $\sigma_v'$ , bzw. die vier entsprechenden *Symmetrieeoperationen* können nun auf die Bedingungen unter (2.2.1) getestet werden. Hierbei kann man sich gleich die Matrixdarstellung der *Symmetrieeoperationen* zu nutze machen. Die Diskussion soll sich auf die Punkte 2) und 5) beschränken.

Die Matrixdarstellungen der einzelnen *Symmetrieeoperatoren* sehen dabei wie folgt aus:

$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Berechnet man nun alle möglichen Matrixprodukte, erhält man folgende Multiplikationstabelle<sup>16</sup>:

	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$E$	$C_2$
$\sigma_v'$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$	$C_2$	$E$

Die Produkte der vier *Symmetrieeoperationen* erzeugen keine neuen *Symmetrieeoperationen*, sodass zumindest Punkt 2) bezüglich der Abgeschlossenheit erfüllt ist.

Wie intuitiv zu erwarten, sind alle *Symmetrieeoperationen* zu sich selbst invers, was man der Diagonale sofort entnehmen kann. Damit ist auch Punkt 5) erfüllt.

Auf den ersten Blick mögen zwei Einträge erstaunen. Betrachtet man das Produkt der Drehung, gefolgt von der Spiegelung an der Ebene  $\sigma_v'$ , könnte man intuitiv denken, dass sich die beiden Operationen gegenseitig aufheben, also zur Einheitsoperation führen. Formalmathematisch kann dies jedoch nicht der Fall sein, da sowohl die Drehung wie auch

die Spiegelung an der  $\sigma_v'$ -Ebene selbstinvers sind. Gemäss 5) hat jedoch jedes Element einer Gruppe ein eindeutiges Inverses, womit also obige Annahme nicht zutreffen kann.

Betrachtet man die beiden Operationen mit Hilfe der Matrixdarstellung, ergibt sich sofort das richtige Resultat. Beispielsweise liefert das Produkt aus  $C_2$  und  $\sigma_v'$  die Matrixdarstellung der Spiegelung an der Ebene  $\sigma_v$ .

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.3-1)$$

Die vier *Symmetrieeoperationen* bilden also tatsächlich eine Gruppe. Dies allein beweist jedoch noch nicht, dass damit alle *Symmetrieeoperationen* gefunden wurden. Es wäre durchaus denkbar, dass man lediglich eine Untergruppe der Gruppe gefunden hat und somit noch weitere *Symmetrieelemente* vorhanden sind, was hier jedoch nicht der Fall ist.

Des weiteren lässt sich leicht zeigen, dass alle *Symmetrieeoperationen* eine eigene Klasse bilden. Wendet man (2.2.2-1) auf die obigen *Symmetrieeoperationen* an, erhält man folgendes Resultat.

	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$E, E$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$C_2, C_2$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$\sigma_v, \sigma_v$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$\sigma_v', \sigma_v'$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$

D.h. also, dass jede *Symmetrieeoperation* eine eigene Klasse bildet.

**2.3.1 Effekt der Symmetrioperationen auf Funktionen  $F(x,y,z)$**

In der Quantenchemie interessiert man sich hauptsächlich für den Effekt der *Symmetrioperationen* auf die gewählten Basisfunktionen. Hierbei handelt es sich um Funktionen  $F(x,y,z)$ , sodass man die Diskussion auf die Funktionen  $F_1(x,y,z) = x$ ,  $F_2(x,y,z) = y$  und  $F_3(x,y,z) = z$  beschränken kann. Zusammengesetzte Funktionen, zum Beispiel Summen oder Produkte, können dabei auf die Effekte der *Symmetrioperationen* der Funktionen  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$  zurückgeführt werden<sup>17</sup>.

Im folgenden werden der Einfachheit halber die Notationen der *Symmetrieelemente* synonym für die *Symmetrioperation* verwendet, also beispielsweise  $C_2$  anstelle von „Drehung um die z-Achse“.

Tabelle (2.3.1-1) zeigt die Effekte der *Symmetrioperationen* auf  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$ . Dabei wurde zunutze gemacht, dass man diese als Vektoren schreiben kann, also  $(x \ 0 \ 0)^T$  für  $F_1$  usw..

$M/F_i$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = E$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = C_2$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_v$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_v'$
$\begin{pmatrix} x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = F_1$	$\begin{pmatrix} x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = F_1$	$-\begin{pmatrix} x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = -F_1$	$-\begin{pmatrix} x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = -F_1$	$\begin{pmatrix} x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = F_1$
$\begin{pmatrix} 0 \\ y \\ 0 \end{pmatrix} = F_2$	$\begin{pmatrix} 0 \\ y \\ 0 \end{pmatrix} = F_2$	$-\begin{pmatrix} 0 \\ y \\ 0 \end{pmatrix} = -F_2$	$\begin{pmatrix} 0 \\ y \\ 0 \end{pmatrix} = F_2$	$-\begin{pmatrix} 0 \\ y \\ 0 \end{pmatrix} = -F_2$
$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = F_3$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = F_3$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = F_3$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = F_3$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = F_3$

Tab. 2.3.1-1

(Tab 2.3.1-1) wurde nach dem Schema  $M(=E, C_2, \sigma_v, \sigma_v') F_i$  erstellt.

Betrachtet man (Tab 2.3.1-1) genauer, sieht man, dass alle Gleichungen des Typs  $MF_i = \lambda_i F_i$  sind, also Eigenwertgleichungen. Fasst man nun die erhaltenen Eigenwerte einer Funktion selbst wieder als Vektor auf, erhält man folgende Tabelle (Zeilen als Vektoren)

	<i>E</i>	<i>C</i> <sub>2</sub>	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$F_1$	(1	-1	-1	1)
$F_2$	(1	-1	1	-1)
$F_3$	(1	1	1	1)

Tab. 2.3.1-2

Wie man leicht zeigen kann, sind die so erhaltenen Vektoren zueinander orthogonal. Darüber hinaus ergibt die Summe der Quadrate der Elemente, die Norm des Vektors, jeweils vier, also die Anzahl *Symmetrioperationen*. Diese Zahl, hier vier, wird Ordnung der Gruppe, kurz *h*, genannt<sup>18</sup>.

Da jeder Vektor aus vier Elementen besteht, muss es noch einen vierten Vektor geben, der zu den drei bestehenden ebenfalls orthogonal ist, und dessen Norm vier ergibt. Dieser muss Gleichung (2.3.1-1) erfüllen<sup>19</sup>,

$$\vec{F}_i \vec{F}_i^T = h \delta_{i,i} \tag{2.3.1-1}$$

womit sich seine Elemente zu

	<i>E</i>	<i>C</i> <sub>2</sub>	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$F_4$	1	1	-1	-1

berechnen.

Vergleicht man die Elemente von  $F_4$  mit denen von  $F_1$  bis  $F_3$ , sieht man, dass sich diese nach  $F_{4i} = F_{1i} F_{2i}$  berechnen lassen. D.h. also, dass die Effekte der *Symmetrioperationen* auf die Funktion  $F_4$  sich gleich verhalten wie die Produktfunktion  $F_1 F_2$ . Demnach ist also  $F_4(x, y, z) = xy$ .

Die unter 2.3 gegebenen Matrixdarstellungen der Symmetrioperationen können nun entsprechend erweitert werden damit diese auch das Verhalten von  $F_4$  ebenfalls korrekt beschreiben.

Herzu müssen diese um eine Dimension erweitert werden und sehen wie folgt aus

<i>E</i>	<i>C</i> <sub>2</sub>	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

Bei eingehender Betrachtung der Matrizen sieht man sofort, dass sie alle Diagonalgestalt besitzen und keine Blöcke aufweisen, die Funktionen miteinander koppeln. Man spricht deshalb von irreduziblen Matrizen.

Wendet man diese auf die Matrix  $F = (\vec{F}_1 \ \vec{F}_2 \ \vec{F}_3 \ \vec{F}_4)^T$  an, erhält man Produktmatrizen der Form

$$MF = \begin{pmatrix} \lambda_1 F_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 F_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 F_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_4 F_4 \end{pmatrix} = F \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \\ \lambda_4 \end{pmatrix} \quad (2.3.1-2)$$

wobei M für irgendeine Matrixdarstellung einer *Symmetrieoperationen* steht. Indem man jeweils die so erhaltenen Eigenwerte unter die *Symmetrieoperation* schreibt, erhält man die Charaktertafel der Gruppe (die Reihenfolge ist hier auf die in der Literatur übliche umgeschrieben)<sup>20</sup>

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	
$A1$	1	1	1	1	<b>z</b>
$A2$	1	1	-1	-1	<b>xy</b>
$B1$	1	-1	1	-1	<b>y</b>
$B2$	1	-1	-1	1	<b>x</b>

Tab. 2.3.1-3

(Tab. 2.3.1-3) bezeichnet man als *Charaktertafel* der Punktgruppe  $C_{2v}$ , zu welcher  $H_2O$  bekanntlich gehört. Die Bezeichnungen in der linken Spalte dienen zur Charakterisierung eines Symmetrietypen. Man sagt, dass die Funktion  $F_1$  unter  $C_{2v}$  nach  $A1$  transformiert.

Die einzelnen Einträge, auch *Charaktere*  $\chi$  genannt, berechnen sich einerseits über (2.3.1-2), können aber auch direkt aus den irreduziblen Matrizen erhalten werden. Diese entsprechen der Spur der irreduziblen Matrizen<sup>21</sup>.

$$\chi^\alpha(M) = \sum_{ii} D_{ii}^\alpha(M) \quad (2.3.1-3)$$

Die irreduziblen Matrizen haben in diesem Fall die Dimension  $[1 \times 1]$ , entsprechen also genau den Diagonalelementen der oben angeführten Matrixdarstellungen.

Aus der Tatsache, dass die Zeilen und Spalten einer Charaktertafel orthogonal sind und sich die Charaktere aus der Spur der irreduziblen Matrizen ableiten, lassen sich zwei äquivalente Formulierungen des *grossen Orthogonalitätstheorems*<sup>22</sup> herleiten:

Gegeben seien alle irreduziblen Matrizen  $D^\alpha(\mathbf{G})$  der endlichen Gruppe  $\mathbf{G}$  der Ordnung  $h$ .  $D_{ij}^\alpha(\mathbf{M})$  bezeichnet das  $ij$ -te Matrixelement der irreduziblen Matrix  $D^\alpha(\mathbf{M})$ ,  $\mathbf{M} \in \mathbf{G}$ , der Dimension  $n_\alpha$ . So gilt

$$\sum_M D_{ij}^\alpha(\mathbf{M}) \cdot D_{kl}^\beta(\mathbf{M}) = \frac{h}{n_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (2.3.1-4.a)$$

bzw. unter Berücksichtigung von (2.3.1-3)

$$\sum_M \chi^\alpha(\mathbf{M}) \chi^\beta(\mathbf{M}) = h \delta_{\alpha\beta} \quad (2.3.1-4.b)$$

Im wesentlichen besagt dies also, dass sowohl Zeilen wie Spalten einer Charaktertafel zueinander orthogonal sind und deren Norm der Gruppenordnung entspricht.

**2.3.2 Effekt der Symmetrioperationen auf ein Molekül als ganzes**

Betrachtet man ein Molekül als ganzes, so ergibt sich augenblicklich folgende Schwierigkeit. Wie geht man allgemein vor und wie berechnet man die Charaktere  $\chi$ , wenn zwei oder mehrere Atome unter einer *Symmetrioperation* die Positionen vertauschen, bzw. wenn Funktionen vertauscht werden oder sich mischen?

Es gilt allgemein (ohne Beweis), dass mehrere Objekte, die sich unter einer *Symmetrioperation* mischen, nur gemeinsam betrachtet werden dürfen. Ihre Charaktere  $\chi$  unter der *Symmetrioperation* berechnen sich aus den Charakteren der einzelnen Objekte, wobei einem Objekt, welches vertauscht der Charakter 0 zukommt<sup>23</sup>. Durch geeignete Wahl der Matrizendarstellung kann man die Charaktere auch direkt aus der Spur der Matrizen ablesen.

Wendet man alle *Symmetrioperationen* der Punktgruppe  $C_{2v}$  auf  $H_2O$  an, sieht man, dass das Sauerstoffatom seine Position beibehält, während die beiden Wasserstoffatome ihre Positionen unter  $C_2$  und  $\sigma_v'$  vertauschen.

Dies bedeutet, dass man das Sauerstoffatom für sich, die Wasserstoffatome jedoch nur gemeinsam betrachten darf. Insbesondere gilt dies für deren Basisfunktionen, da diese entsprechend ebenfalls vertauschen.

Wendet man dies nun auf die beiden 1s-Orbitale der Wasserstoffatome an, ergeben sich folgende Charaktere<sup>24</sup>

$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
2	0	2	0

Man sieht auf den ersten Blick, dass es sich hierbei nicht um eine irreduzible Darstellung der Punktgruppe  $C_{2v}$  handelt. Hierbei handelt es sich vielmehr um eine Linearkombination der Charaktere unter  $C_{2v}$ . Es muss demnach ein Satz von Koeffizienten  $\{c_1, c_2, c_3, c_4\}$  derart geben, dass man obigen Charaktere als Summe der Symmetrietypen entschlüsseln kann<sup>25</sup>.

Fasst man die Einträge in der Charaktertafel als Matrix auf, muss man das Gleichungssystem

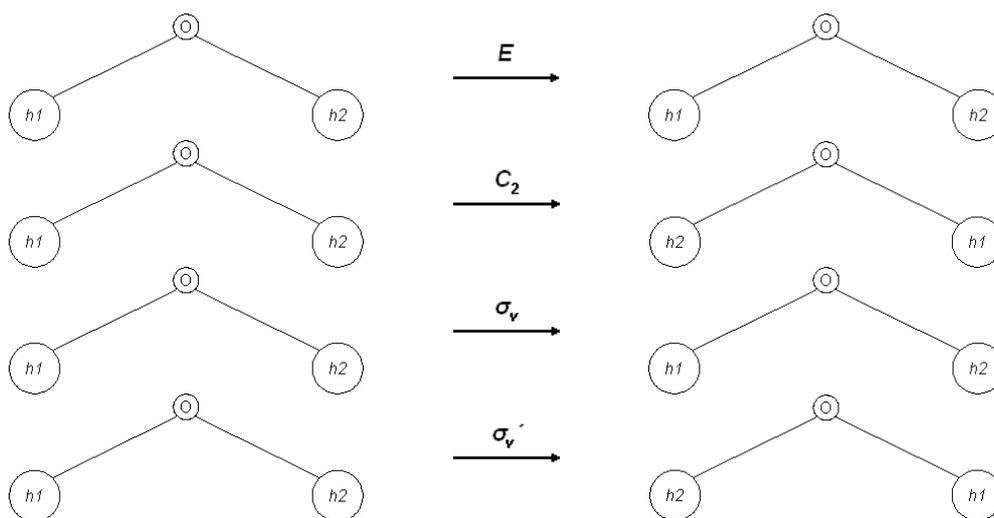
$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{2.3.2-1}$$

nach  $(c_1 \ c_2 \ c_3 \ c_4)^T$  auflösen. Dabei erhält man als Lösungsvektor  $(1 \ 0 \ 1 \ 0)^T$ . Dies bedeutet also, dass es zwei Kombinationen der 1s-Wasserstofforbitale gibt, wobei die eine nach **A1**, die andere nach **B1** transformiert.

Die weitere Aufgabe besteht demnach darin, symmetriegerechte Linearkombinationen der 1s-Wasserstofforbitale zu finden, welche nach eben nach **A1**, bzw. **B1** transformieren.

### 2.3.3 Symmetriegerechte Linearkombinationen

Um symmetriegerechte Linearkombinationen der 1s-Wasserstofforbitale zu finden, betrachtet man das Verhalten eines der Orbitale genauer bezüglich der einzelnen *Symmetrieeoperationen*<sup>26</sup>. Exemplarisch soll dies anhand des 1s-Orbitals *h1* des Wasserstoffatoms H1 (**Abb. 2.3.3-1**) unter *E*, *C<sub>2</sub>*, *σ<sub>v</sub>* und *σ<sub>v</sub>'* geschehen.



**Abb. 2.3.3-1**

In (**Tab. 2.3.3-1**) sind die Resultate noch einmal für das Orbital h1 eingetragen.

<i>E</i>	<i>C<sub>2</sub></i>	<i>σ<sub>v</sub></i>	<i>σ<sub>v</sub>'</i>
<i>h1</i>	<i>h2</i>	<i>h1</i>	<i>h2</i>

**(Tab. 2.3.3-1)**

Fasst man die zweite Zeile wiederum als Vektor auf, erhält man die gesuchten symmetriegerichten Linearkombinationen, indem man diesen mit der Charaktertafel als Matrix multipliziert. Die sogenannte *Projektionsmethode* führt in diesem Beispiel zu den beiden symmetriegerichten Linearkombinationen

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h1 \\ h2 \\ h1 \\ h2 \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} h1+h2 \\ 0 \\ h1-h2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad 2.3.3-1$$

wobei die beiden Linearkombinationen, unter Berücksichtigung der Normierung,  $\varphi_1 = 1/\sqrt{2}(h1+h2)$  und  $\varphi_2 = 1/\sqrt{2}(h1-h2)$ , wie erwartet nach **A1** und **B1** transformieren.

## 2.4 Die Punktgruppe $C_{3v}$ am Beispiel $CH_3Cl$

In (Abb. 2.4-1.a) ist das Molekül  $CH_3Cl$  und seine Hauptdrehachse abgebildet. Dabei handelt es sich um eine  $C_3$  Achse, um welche zwei Drehungen möglich sind. Einerseits entgegen dem Uhrzeigersinn, andererseits mit dem Uhrzeigersinn. Um die beiden Drehungen zu unterscheiden, bezeichnet man die Drehung entgegen dem Uhrzeigersinn mit  $C_3^+$  oder  $C_3^1$ , die andere entsprechend  $C_3^-$  oder  $C_3^2$ .<sup>27</sup>

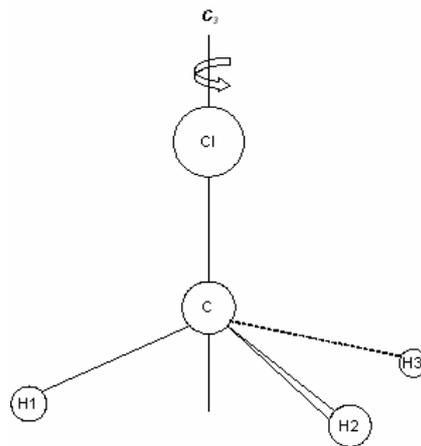


Abb. 2.4-1.a

Daneben besitzt  $CH_3Cl$  noch drei weitere *Symmetrieelemente*. In (Abb. 2.4-1.b) sind die drei Spiegelebenen, hier  $\sigma_v(1)$ ,  $\sigma_v(2)$  und  $\sigma_v(3)$  eingezeichnet. Der Einfachheit halber ist das Molekül von oben abgebildet sowie das Kohlenstoff- und Chloratom weggelassen.

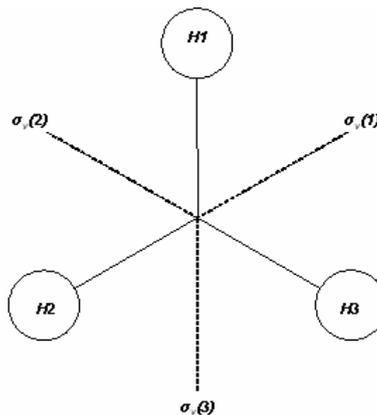


Abb. 2.4-1.b

Zusammen mit der Einheitsoperation sind somit alle *Symmetrieelemente* des Moleküls gefunden. Die Matrixdarstellungen der einzelnen Operationen sind in (Tab. 2.4-1) zusammengestellt

$E$	$C_3^+$	$C_3^-$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

*Tab. 2.4-1*

Hieraus kann man leicht zeigen, dass durch Multiplikation keine weiteren *Symmetrioperationen* entstehen<sup>28</sup>.

	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$E$	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$C_3^+$	$C_3^+$	$C_3^-$	$E$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(1)$
$C_3^-$	$C_3^-$	$E$	$C_3^+$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$
$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(2)$	$E$	$C_3^-$	$C_3^+$
$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(3)$	$C_3^+$	$E$	$C_3^-$
$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(1)$	$C_3^-$	$C_3^+$	$E$

Die Multiplikation ist somit abgeschlossen. Jedes Element hat genau ein Inverses. Die sechs *Symmetrioperationen* bilden also bezüglich der Multiplikation eine Gruppe. Bleibt noch die Frage, ob *Symmetrieelemente* zu einer Klasse zusammengefasst werden können.

Hierzu wendet man (2.2.2-1) auf die einzelnen *Symmetrioperationen* an. In (Tab. 2.4-2) sind die Resultate zusammengefasst. Hierbei entsprechen die Zeilen  $A$  und  $A^{-1}$ , die Spalten  $B$ . Die zu  $A$  inversen Elemente wurden der Multiplikationstafel entnommen .

	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$E, E$	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$C_3^+, C_3^-$	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$
$C_3^-, C_3^+$	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(1)$
$\sigma_v(1), \sigma_v(1)$	$E$	$C_3^-$	$C_3^+$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(2)$
$\sigma_v(2), \sigma_v(2)$	$E$	$C_3^-$	$C_3^+$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(1)$
$\sigma_v(3), \sigma_v(3)$	$E$	$C_3^-$	$C_3^+$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(3)$

Tab. 2.4-2

Im Gegensatz zu den *Symmetrioperationen* des  $H_2O$ , hat man nun nicht mehr Kolonnen gleicher Einträge, sondern teilweise unterschiedliche Einträge. D.h. also, dass man die *Symmetrioperationen* des  $CH_3Cl$  in Klassen einteilen kann. Diese sind  $\{E\}$ ,  $\{C_3^+, C_3^-\}$  sowie  $\{\sigma_v(1), \sigma_v(2), \sigma_v(3)\}$ <sup>29</sup>.

### 2.4.1 Effekt der Symmetrioperationen auf Funktionen $F(x, y, z)$

Betrachtet man wiederum den Effekt der *Symmetrioperationen* auf Funktionen  $F(x, y, z)$ , zeigt sich ein wesentlicher Unterschied zur Punktgruppe  $C_{2v}$ . Während alle irreduziblen Matrizen unter  $C_{2v}$ , die Dimension  $[1 \times 1]$  aufweisen, ist dies bei  $C_{3v}$  nicht mehr der Fall. Aus (Tab. 2.4-1) ist ersichtlich, dass die Matrixdarstellungen in zwei irreduzible Darstellungen aufgespalten werden können, wobei diese die Dimensionen  $[1 \times 1]$  und  $[2 \times 2]$  besitzen. Die irreduziblen Matrixdarstellungen sehen also wie folgt aus

$E$	$C_3^+$	$C_3^-$
[1]	[1]	[1]
$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
[1]	[1]	[1]

mit der Dimension  $[1 \times 1]$ , respektive

$E$	$C_3^+$	$C_3^-$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$
$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$

Mit der Dimension  $[2 \times 2]$ .

Daraus wird auch sofort ersichtlich, dass man Funktionen  $F(x, y, z) = x$  und  $F(x, y, z) = y$  nicht getrennt betrachten kann, da diese bei einigen *Symmetrioperationen* zu Mischungen führen. Anders die Situation bei  $F(x, y, z) = z$ . Diese Funktion mischt mit keiner anderen und kann somit getrennt betrachtet werden.

Betrachtet man also die Effekte der *Symmetrioperationen* auf die Funktionen  $F_1 = (0 \ 0 \ z)^T$  und  $F_2 = (x \ y \ 0)^T$  erhält man für die Punktgruppe  $C_{3v}$  eine zu (**Tab. 2.3.1-1**) analoge Tabelle.

In (**Tab. 2.4.1-1**) ist dies durchgeführt, wobei der Einfachheit halber anstelle der Matrixdarstellungen die Symbole der *Symmetrieelemente* verwendet wurde.

	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = F_1$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = F_1$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = F_1$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = F_1$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = F_1$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = F_1$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = F_1$
$\begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix} = F_2$	$\begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -x - \sqrt{3}y \\ \sqrt{3}x - y \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -x + \sqrt{3}y \\ -\sqrt{3}x - y \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -x \\ y \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} x - \sqrt{3}y \\ -\sqrt{3}x - y \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} x + \sqrt{3}y \\ \sqrt{3}x - y \\ 0 \end{pmatrix}$

**Tab. X4.1-1**

Die Behandlung der Funktion  $F_1$  bereitet keine Schwierigkeiten und kann analog (**Tab. 2.3.1-2**) durchgeführt werden.

Etwas komplizierter gestaltet sich jedoch  $F_2$ . Betrachtet man die Resultate von  $F_2$  genauer, so sieht man, dass sich alle Produkte in der Form  $MF_2 = (\lambda_x x + m \ \lambda_y y + n \ 0)^T$  schreiben lassen.

## Kap 2 Grundlagen der Gruppentheorie

Verfährt man nun analog zu (Tab. 2.3.1-2), so erhält man (Tab. 2.4.1-2.) wobei zu berücksichtigen ist, dass man  $\lambda_x$  und  $\lambda_y$  nicht getrennt behandeln kann.

	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$F_1$	(1	1	1	1	1	1)
$F_2$	(2	-1	-1	0	0	0)

Tab. 2.4.1-2

Den dritten Satz an Charaktere findet man, wenn man bedenkt, dass dieser zu den beiden obigen orthogonal sein muss und die Charaktere einer Klasse gleich sind.

Der dritte Satz an Charaktere kann also wie folgt angesetzt werden

	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$F_3$	(a	b	b	c	c	c)

Fasst man die drei Zeilen zu einer Matrix  $M$  zusammen und berechnet  $MM^T$ , so ergeben sich unter Berücksichtigung von (2.3.1-4.b) für  $F_3$  die Werte  $a = 1$ ,  $b = 1$  und  $c = -1$ .

Dies kann nun zur Charaktertafel der Punktgruppe  $C_{3v}$  zusammengefasst werden. In (Tab. 2.4.1-3). Zusätzlich wurden die *Symmetrieoperationen* einer Klasse zusammengefasst<sup>30</sup>.

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$A1$	1	1	1	$z$
$A2$	1	1	-1	
$E$	2	-1	0	$(x,y)$

Tab. 2.4.1-3

Der Hauptunterschied der beiden Punktgruppen  $C_{2v}$  und  $C_{3v}$  liegt darin, dass erstere keine *Symmetrieoperationen* aufweist, die zur selben Klasse gehören und somit keine Entartung vorliegt, während bei  $C_{3v}$  die sechs *Symmetrieoperationen* zu drei Klassen zusammengefasst werden können und zusätzlich eine entartete Darstellung vorliegt.

Dies bedeutet, dass es bei einer gegebenen Basis zwei unterschiedliche Linearkombinationen zur selben Energie gibt.

**2.4.2 Effekt der Symmetrioperationen auf CH<sub>3</sub>Cl als Ganzes**

Führt man die *Symmetrioperationen* der Punktgruppe  $C_{3v}$  am CH<sub>3</sub>Cl durch, sieht man sofort, dass dabei das Kohlenstoff- sowie das Chloratom ihre Positionen beibehalten, während die Wasserstoffatome ihre Positionen vertauschen.

Dies bedeutet also, dass man sowohl das Kohlenstoff- wie das Chloratom einzeln behandeln darf, jedoch die Wasserstoffatome nur gemeinsam.

Betrachtet man die Wasserstoffatome getrennt und führt an ihnen die *Symmetrioperationen* aus, gelangt man zu folgender reduzibler Darstellung<sup>31</sup>

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ 3 & 0 & 1 \end{array}$$

D.h. also, dass es wiederum einen Satz von Koeffizienten  $\{c_1, c_2, c_3\}$  geben muss, welcher das Gleichungssystem löst

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.4.2-1)$$

Somit erhält man für  $(c_1 \ c_2 \ c_3)^T$  den Lösungsvektor  $(1 \ 0 \ 1)^T$ . Dies bedeutet also, dass es für Funktionen, die auf die gleich Weise wie die Wasserstoffatome transformieren, eine  $A1$  und zwei  $E$  Kombinationen gibt.

2.4.3 Symmetriegerichte Linearkombinationen der Wasserstofforbitale

(Abb. 2.4.3-1) zeigt das Verhalten des 1s-Wasserstofforbitals  $h_i$  unter den einzelnen Symmetrieeoperationen.

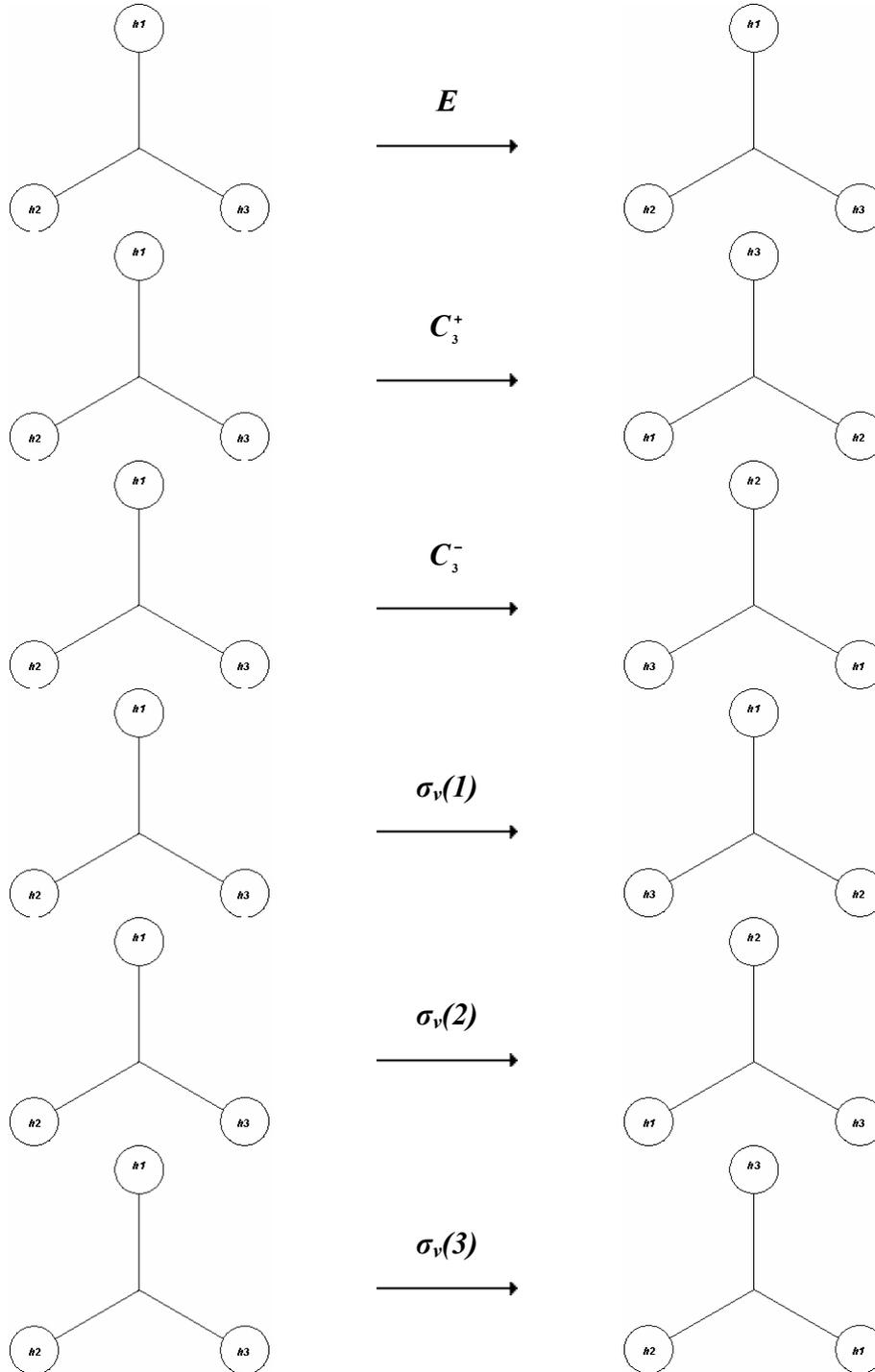


Abb. 2.4.3-1

In (Tab. 2.4.3-1) sind die Resultate noch einmal zusammengetragen.

$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$h1$	$h2$	$h3$	$h1$	$h2$	$h3$

Tab. 2.4.3-1

Die symmetriegerechten Linearkombinationen findet man nun in völliger Analogie zu Kap. 2.3., indem man das Produkt<sup>32</sup>

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 2 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h1 \\ h2 \\ h3 \\ h1 \\ h2 \\ h3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2(h1 + h2 + h3) \\ 0 \\ 2h1 - h2 - h3 \end{pmatrix} \quad 2.4.3-1$$

berechnet. Die so erhaltenen Lösungen sind demnach  $1/\sqrt{3}(h1 + h2 + h3)$ , welche nach  $A1$ , sowie  $1/\sqrt{6}(2h1 - h2 - h3)$ , welche nach  $E$  transformiert.

Offensichtlich fehlt noch eine Linearkombination, welche ebenfalls nach  $E$  transformiert. Um diese zu finden gibt es mehrere Möglichkeiten.

Da drei Orbitale auch zu drei Linearkombinationen führen und diese zueinander orthogonal sind, kann man sich die letztere Bedingung zunutze machen, indem man die Koeffizientenmatrix aufstellt, diese mit deren Transponierten multipliziert und berücksichtigt, dass das Produkt gleich der Einheitsmatrix sein muss.

$$\frac{1}{6} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & \sqrt{2} & \sqrt{2} \\ 2 & -1 & -1 \\ a & b & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & 2 & a \\ \sqrt{2} & -1 & b \\ \sqrt{2} & -1 & c \end{pmatrix} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 6 & 0 & \sqrt{2}(a+b+c) \\ 0 & 6 & 2a-b-c \\ \sqrt{2}(a+b+c) & 2a-b-c & a^2+b^2+c^2 \end{pmatrix} \quad 2.4.3-2$$

Da die Ausserdiagonalelemente  $0$  sein müssen, führt dies nach elementarer Umformung zum Resultat  $a = 0$ ,  $b = 1/\sqrt{2}$  und  $c = -1/\sqrt{2}$ .

Auf das gleiche Resultat kommt man, wenn man auf die HMO-Methode zurückgreift. Stellt man die Hückelmatrix für ein gleichseitiges Dreieck auf und berechnet die Eigenvektoren, so erhält man drei zu den oben identische Linearkombinationen.

Die letzte Methode geht von einer vektoriellen Betrachtung aus<sup>33</sup>. Betrachtet man die zweite Lösung  $\varphi_1 = 2h1 - h2 - h3$ , ohne Berücksichtigung der Norm, sieht man, dass diese der y-Achse entlang ausgerichtet ist.

Da jedoch die Achsenwahl völlig willkürlich erfolgt, hätte man als Lösung ebenso gut  $\varphi_2 = 2h_2 - h_1 - h_3$  oder  $\varphi_3 = 2h_3 - h_1 - h_2$  angeben können (Abb. 2.4.3-2).

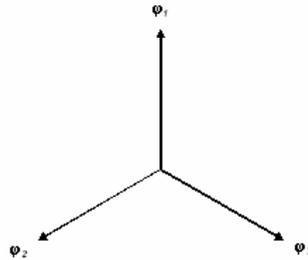


Abb. 2.4.3-2

Betrachtet man nun die Funktion  $\varphi = \varphi_3 - \varphi_2$ , so besitzt diese keine Komponente entlang der y-Achse, wohl aber entlang der x-Achse (Abb. 2.4.3-3)



Abb. 2.4.3-2

somit folgt also für die dritte Lösung wie erwartet  $\varphi = (2h_2 - h_1 - h_3) - (2h_3 - h_1 - h_2)$ , bzw. unter Berücksichtigung der Normierung,  $\varphi = 1/\sqrt{2}(h_3 - h_2)$ .

Welche der Methoden man letztendlich wählt, hängt im wesentlichen davon ab, wie viel Schwierigkeiten die einzelnen Methoden bereiten.

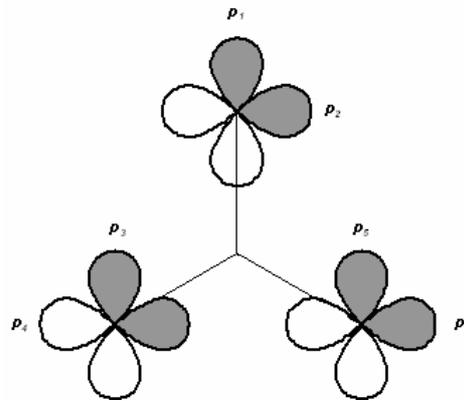
### 2.4.3.1 Symmetriegerichte Linearkombinationen der p-Orbitale

Da die p-Orbitale gleich wie die Funktionen  $x$ ,  $y$  und  $z$  transformieren, sieht man sofort, dass die  $p_z$ - gleich wie s-Orbitale transformieren. Auf der anderen Seite muss man die  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitale zusammen betrachten, da diese unter den *Symmetrioperationen* mischen.

Die symmetriegerichten Linearkombinationen der  $p_z$ -Orbitale auf den Wasserstoffatomen des  $\text{CH}_3\text{Cl}$  besitzen also die gleichen Koeffizienten wie die s-Orbitale und müssen deshalb nicht separat hergeleitet werden.

Etwas mehr Schwierigkeiten bereiten die symmetriegerichten Linearkombinationen der  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitale der Wasserstoffatome. Betrachtet man die Effekt der *Symmetrioperationen* auf das  $p_y$ -Orbital des Wasserstoffatoms H1, sieht man rasch, dass sich die resultierenden Orbitale nur durch Kombinationen der  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitale der Endposition beschreiben lassen.

Der Einfachheit halber gelte folgende Notation. Das  $p_y$ - und das  $p_x$ -Orbital des Wasserstoffatoms H1 seien  $p_1$  und  $p_2$ ,  $p_y$ - und  $p_x$ -Orbital des H2  $p_3$  und  $p_4$ , respektive  $p_5$  und  $p_6$  auf H3 (*Abb. 2.4.3-1*).



*Abb. 2.4.3-1*

Berechnet man die resultierenden Funktionen, wenn man  $p_1$  einerseits im, andererseits entgegen dem Uhrzeigersinn dreht, erhält man einen Satz von drei symmetriegerechten Funktionen. Diese sind  $f_1 = p_1$ ,  $f_2 = -\sqrt{3}/2 p_4 - 1/2 p_3$  und  $f_3 = \sqrt{3}/2 p_6 - 1/2 p_5$ .

Betrachtet man also analog zur Diskussion der 1s-Wasserstofforbitale wie sich  $f_1$  unter den *Symmetrioperationen* verhält, erhält man folgende Tabelle (*Tab. 2.4.3-1*)

$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_1$	$f_2$	$f_3$

*Tab. 2.4.3-1*

Die symmetriegerechten Linearkombinationen erhält man nun in völliger Analogie zu **Kap. 2.4.3**, indem man das Produkt

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 2 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2(f_1 + f_2 + f_3) \\ 0 \\ 2f_1 - f_2 - f_3 \end{pmatrix} \quad 2.4.3.1-1$$

Um die dritte Linearkombination zu erhalten, kann man wiederum zur vektoriiellen Methode greifen und die beiden zur Lösung  $\varphi_1 = 2f_1 - f_2 - f_3$  äquivalenten Funktionen  $\varphi_2 = 2f_2 - f_1 - f_3$  und  $\varphi_3 = 2f_3 - f_2 - f_1$  voneinander subtrahiert. Man erhält somit als dritte Lösung  $\varphi = \varphi_3 - \varphi_2 = \sqrt{3}/2 p_6 - 1/2 p_5 + \sqrt{3}/2 p_4 + 1/2 p_3$ .

Auf die genau gleiche Weise kann man mit  $p_2$  verfahren. Auch hier erhält man einen Satz von drei Funktionen, wenn man  $p_2$  mit, bzw. entgegen dem Uhrzeigersinn dreht. Diese sind  $f_4 = p_2$ ,  $f_5 = -1/2 p_4 + \sqrt{3}/2 p_3$  und  $f_6 = -1/2 p_6 - \sqrt{3}/2 p_5$ .

Wendet man auf  $f_4$  die *Symmetrieoperationen* an, erhält man (**Tab. 2.3.4.1-2**)

$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$f_4$	$f_5$	$f_6$	$-f_4$	$-f_5$	$-f_6$

*Tab. 2.4.3.1-2*

und entsprechend beim Berechnen des Produktes

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 2 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_4 \\ f_5 \\ f_6 \\ -f_4 \\ -f_5 \\ -f_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 2(f_4 + f_5 + f_6) \\ 2f_4 - f_5 - f_6 \end{pmatrix} \quad 2.4.3.1-2$$

Die dritte Linearkombination erhält man wiederum in völliger Analogie und beträgt  $\varphi = -1/2 p_4 + \sqrt{3}/2 p_3 + 1/2 p_6 + \sqrt{3}/2 p_5$ . Somit hat man sechs symmetriegerechte Linearkombinationen, die sich aus den  $p_x$ - und  $p_y$ -Wasserstoffatomen ergeben. In (**Tab. 2.4.3.1-3**) sind diese nochmals zusammengetragen.

	$p_2$	$p_1$	$p_4$	$p_3$	$p_6$	$p_5$
$A1$	0	1	$-\sqrt{3}/2$	$-1/2$	$\sqrt{3}/2$	$-1/2$
$A2$	1	0	$-1/2$	$\sqrt{3}/2$	$-1/2$	$-\sqrt{3}/2$
$E_{x1}$	2	0	$1/2$	$-\sqrt{3}/2$	$1/2$	$\sqrt{3}/2$
$E_{y1}$	0	2	$\sqrt{3}/2$	$1/2$	$-\sqrt{3}/2$	$1/2$
$E_{x2}$	0	0	$-\sqrt{3}/2$	$-1/2$	$-\sqrt{3}/2$	$1/2$
$E_{y2}$	0	0	$-1/2$	$\sqrt{3}/2$	$1/2$	$\sqrt{3}/2$

*Tab. 2.4.3.1-3*

In (Abb. 2.4.3.1-2) ist (Tab. 2.4.3.1-3) nochmals graphisch dargestellt.

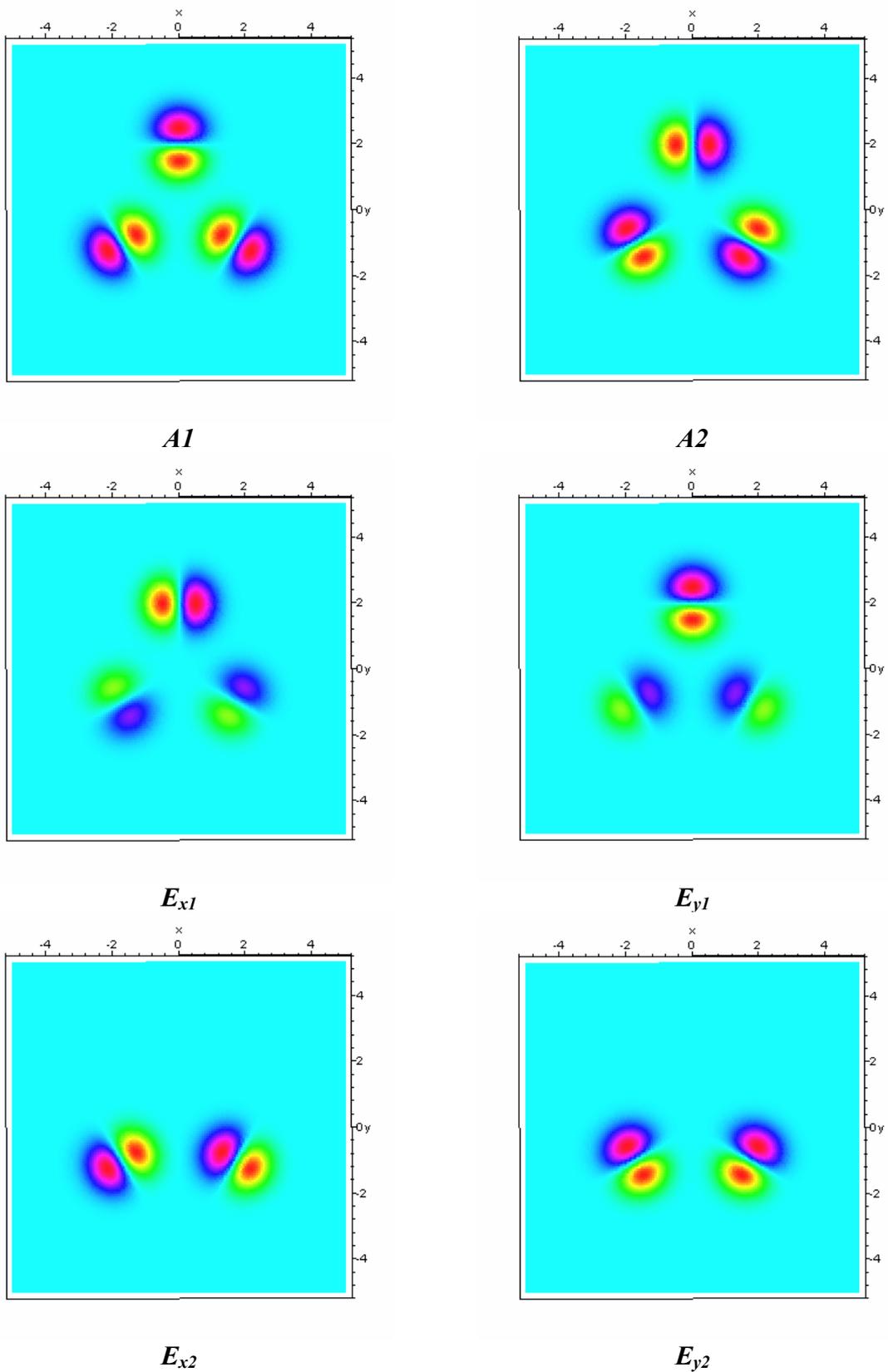


Abb. 2.4.3.1-2

Symmetriegerichte Linearkombinationen von Funktionen höheren Drehimpulsquantenzahl können auf die gleiche Weise erhalten werden.

- <sup>7</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.276 ff
- <sup>8</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.281 ff
- <sup>9</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.279,284
- <sup>10</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.22,23
- <sup>11</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.76
- <sup>12</sup> M.Artin, Algebra, Birkhäuser,1998, p138
- <sup>13</sup> R.Knerr, Knaurs Buch der Mathematik,Droemer Knaur,1989, p.567 ff
- <sup>14</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.23 ff
- <sup>15</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.25 ff
- <sup>16</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.39
- <sup>17</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.145,146
- <sup>18</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.46
- <sup>19</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.120,121
- <sup>20</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.350
- <sup>21</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.294
- <sup>22</sup> M. Schütz, Vorlesung Gruppentheorie und Symmetrie in der Chemie / 30. April 2002,  
<http://www.theochem.uni-stuttgart.de/~schuetz/gruppentheorie/gt2s.pdf>
- <sup>23</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.48,49
- <sup>24</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.50
- <sup>25</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.51
- <sup>26</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.94 ff
- <sup>27</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.141 ff
- <sup>28</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.204
- <sup>29</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.286
- <sup>30</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.350
- <sup>31</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.147
- <sup>32</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.94 ff
- <sup>33</sup> S.F.A. Kettle, Symmetrie und Struktur, Stuttgart, Teubner, 1994, p.150

### **3 Implementierung der Punktgruppe $C_{3v}$**

Um Moleküle der Punktgruppe  $C_{3v}$  berechnen zu können, muss man die in **Kap. 2.4** hergeleiteten Koeffizienten der symmetriegerechten Linearkombinationen in ein Programm implementieren. Ein solches Programm muss in der Lage sein die symmetrieäquivalenten Atome zu erkennen, ihre Koordinaten auf Maschinengenauigkeit festzulegen und zu kontrollieren, dass innerhalb der Iterationen die Verhältnisse der Koeffizienten nicht verletzt werden.

Hier werden kurz das verwendete Programm zur Analyse der  $C_{3v}$ -Symmetrie beschrieben, sowie einige prinzipielle Schwierigkeiten bei der Handhabung dieser Punktgruppe diskutiert. Die angegebenen Code-Fragmente sind in FORTRAN 77 geschrieben und werden bis auf ihre Funktionsweise nicht näher beschrieben.

### 3.1 Schematischer Aufbau eines SCF-Programms

(Abb. 3.1-1) zeigt den stark vereinfachten schematischen Aufbau eines Programms zur Energieberechnung auf Stufe SCF.

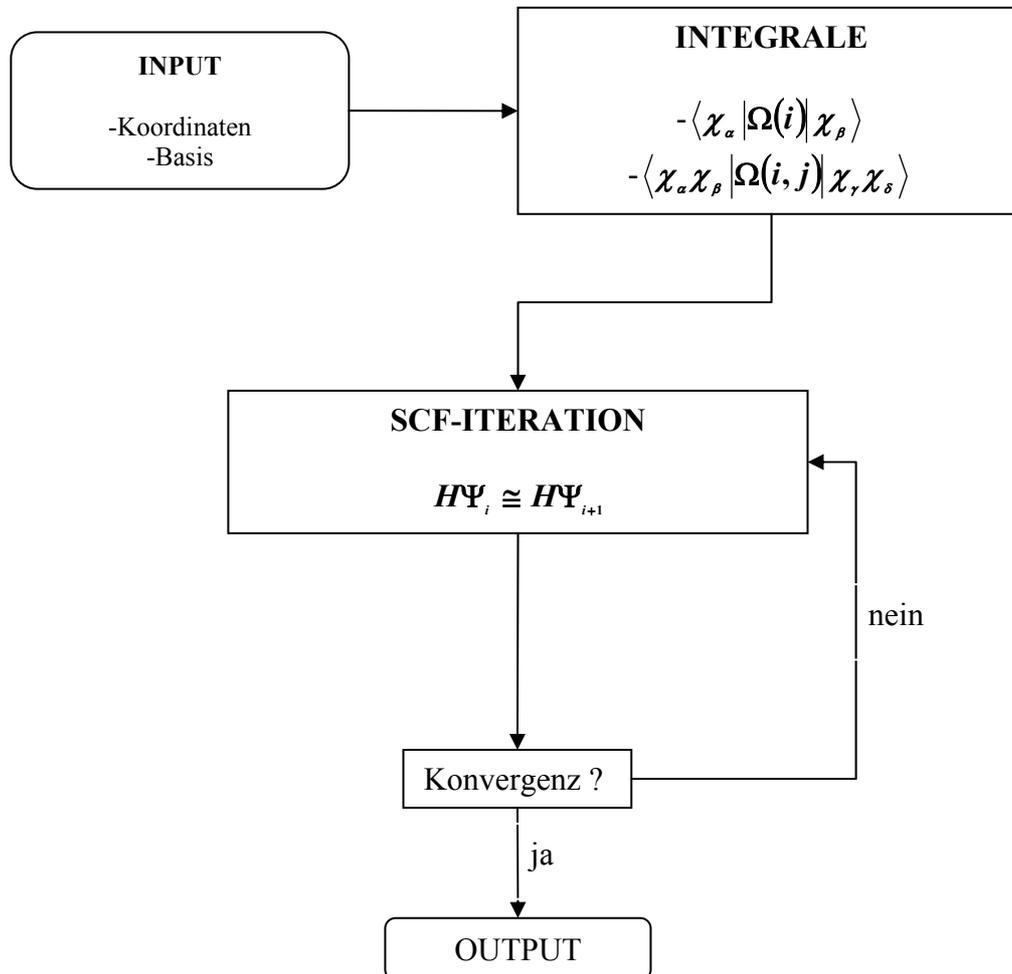


Abb. 3.1-1

Den ersten Teil bilden die Basis- sowie die Koordinateneingabe. Hierbei werden für jedes Atom die x-, y- und z-Koordinaten sowie die zugehörige Basis spezifiziert. Mit den Eingaben des **INPUT** werden anschliessend im ersten Programmteil die für eine SCF-Rechnung benötigten Integrale berechnet und abgespeichert.

Im eigentlichen SCF-Programm wird danach die Hartree-Fock-Gleichung iterativ gelöst, d.h., dass nach jedem Schritt das Resultat mit dem vorangegangenen verglichen wird. Differieren die Lösungen zweier Iterationen nicht mehr als eine definierte Schranke, hat man die Lösung gefunden, wenn nicht, wird die nächste Iteration gestartet. Das entgültige Resultat wird seinerseits in einem **OUTPUT** abgespeichert.

### 3.1.1 Integralberechnung bei $C_{3v}$ -Symmetrie

Für ein Molekül mit  $C_{3v}$ -Symmetrie ist es äusserst wichtig, dass die Koordinaten auf Rechnergenauigkeit eingegeben werden, da ansonsten die Äquivalenz einiger Integrale verloren geht.

Aus (Abb. 3.1.1-1) geht hervor, dass die Koordinaten eines Wasserstoff-Atoms genügen, um die weiteren Koordinaten zu berechnen. Sind die Koordinaten des Referenzatoms  $(x_0, y_0)$ , so berechnen sich die übrigen Koordinaten zu  $(-\sqrt{3}/2 y_0, -1/2 y_0)$  und  $(\sqrt{3}/2 y_0, -1/2 y_0)$ .

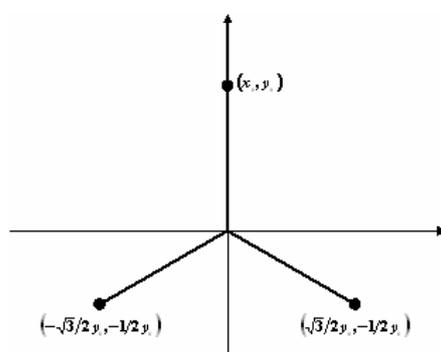


Abb. 3.1.1-1

Den Verlust der Äquivalenz sieht man insbesondere am Beispiel der Überlappintegrale der s-Orbitale der drei Wasserstoff-Atome. Aus Symmetrieüberlegungen sieht man sofort, dass alle Integrale des Typs  $\langle i | j \rangle$  gleich sein müssen. In (Tab. 3.1.1-1) sind die Überlappintegrale für verschiedene Genauigkeiten aufgelistet.

Dabei wurde  $|i\rangle = \sqrt{\pi/2} \exp(-(x - x_i)^2 - (y - y_i)^2)$  verwendet und die Genauigkeit der Koordinaten  $x_i$  und  $x_j$  mit 15, 10, 5 und 2 Nachkommastellen sowie die geschlossene Lösung angegeben.

Stellen	$\langle 1 1 \rangle$	$\langle 1 2 \rangle$	$\langle 1 3 \rangle$	$\langle 2 3 \rangle$
exakt	1	$\exp(-3/2)$	$\exp(-3/2)$	$\exp(-3/2)$
15	1.000000000000000	.223130160148432	.223130160148432	.223130160148432
10	1.000000000000000	.223130160164748	.223130160164748	.223130160213696
5	1.000000000000000	.223131204355398	.223131204355398	.223134337005618
2	1.000000000000000	.224293458936754	.224293458936754	.227819871398010

Tab. 3.1.1-1

Werden die Koordinaten also nicht rechnergenau definiert, wird sich im Verlauf der Iterationen ein Symmetrieverlust einschleichen, der sich je nach Genauigkeit der Nachkommastellen empfindlich auf das Resultat auswirkt.

Die Implementierung äquivalenter Kernkoordinaten bildet keine Schwierigkeiten und kann mit wenigen Zeilen im Code eines Programms eingebaut werden.

Hier ist ein Ausschnitt des Codes angegeben, welcher die Äquivalenz der Koordinaten sicherstellt

```
if (bv(1,i).lt.0.d0.and.bv(2,i).lt.0.d0)
then
  bv(1,i)=-dsqrt(3.d0)/2.d0*bv(2,ii)
  bv(2,i)=-0.5d0*bv(2,ii)
endif
if (bv(1,i).gt.0.d0.and.bv(2,i).lt.0.d0)
then
  bv(1,i)=dsqrt(3.d0)/2.d0*bv(2,ii)
  bv(2,i)=-0.5d0*bv(2,ii)
endif
```

Hierbei bedeutet  $bv(2,ii)$   $y_0$  und  $bv(1,i)$  bzw.  $bv(2,i)$   $x_i$  respektive  $y_i$ . Diese werden wie in (*Abb.3.1.1-1*) aus  $y_0$  berechnet, welches als exakt angenommen werden kann.

#### 3.1.2 SCF-Programm für $C_{3v}$ -Symmetrie

Die grundlegenden Schritte eines SCF-Programms unterscheiden sich bezüglich der Symmetrie des zu untersuchenden Moleküls nicht. Der eigentliche Unterschied liegt je nach vorliegender Symmetrie im Verhältnis der Koeffizienten der einzelnen Basisfunktionen. So muss beispielsweise eine Rechnung für  $H_2$  mit minimaler Basis zwingend das Koeffizientenverhältnis  $c_{11}/c_{12} = 1$  für den tieferen, bzw.  $c_{21}/c_{22} = -1$  für den höheren Zustand liefern<sup>34</sup>.

Da jedoch ein Computer nicht mit beliebig vielen Nachkommastellen rechnen kann, werden die Verhältnisse nicht exakt 1 und -1 sein, sondern davon leicht abweichen. Dies kann man abfangen, indem man mit einem Symmetrieüberprüfungsprogramm die Koeffizienten dazu zwingt die angegebenen Verhältnisse einzunehmen.

In analoger Weise kann man vorgehen, wenn man ein Molekül der Punktgruppe  $C_{3v}$  hat. Hierbei müssen die äquivalenten Basisfunktionen ebenfalls auf die Koeffizientenverhältnisse hin überprüft werden, ob sich diese wie in *Kap. 4.3* und speziell für die p-Orbitale wie in (*Tab. 2.4.3.1.-3*) verhalten.

### **3.1.2.1 Programm $C_{3v}$ -Symmetriebereinigung**

Das speziell für die Punktgruppe  $C_{3v}$  entwickelte Programm soll hier schematisch erläutert und anhand des Moleküls  $CH_3Cl$  seine Richtigkeit aufgezeigt werden. Es wird hierbei verzichtet, das ganze Programm aufzuführen und zu erläutern. Lediglich einige Code-Fragmente werden aufgeführt und ihre Funktionsweise soweit nötig erläutert.

```

DO 120 I=1,NIM                                1
  DO 130 J=1,KSP                                2
    KK=1                                         3
    JL=MTAB(mMN(2,IGI(jTAB(1,J))+1))           4
    IF(JL.EQ.0.OR.IABS(JL).EQ.3) KK=2          5
    DO 140 IK=1,6                                6
      IF(JL.NE.-3) XVAL(I,IK+(J-1)*6)=0.D0     7
      IF(JL.EQ.-3) XVAL(I,IFF(IK)+(J-1)*6)=0.D0 8
    DO 150 N=1,6,KK                              9
      IF(KK.EQ.2) THEN                           10
        IF(JL.NE.-3) THEN                        11
          XVAL(I,IK+(J-1)*6)=XVAL(I,IK+(J-1)*6)+ 12
          A(INDV(MA,jTAB(N,J),I))*XX(N,IK)       13
        ELSE                                     14
          XVAL(I,IFF(IK)+(J-1)*6)=XVAL(I,IFF(IK)+(J-1)*6)+ 15
          A(INDV(MA,jTAB(N,J),I))*FF(N,IK)       16
        ENDIF                                   17
      ENDIF                                     18
      IF(KK.EQ.1.AND.JL.NE.4) THEN              19
        XVAL(I,IK+(J-1)*6)=XVAL(I,IK+(J-1)*6)+ 20
        A(INDV(MA,jTAB(N,J),I))*DD(N,IK)        21
      ENDIF                                   22
      IF(KK.EQ.1.AND.JL.EQ.4) THEN              23
        XVAL(I,IK+(J-1)*6)=XVAL(I,IK+(J-1)*6)+ 24
        A(INDV(MA,jTAB(N,J),I))*GG(N,IK)        25
      ENDIF                                   26
    150  ENDDO                                  27
        IF(DABS(XVAL(I,IK+(J-1)*6)).LT.1.D-10) XVAL(I,IK+(J-1)*6)=0.D0 28
    140  ENDDO                                  29
    130  ENDDO                                  30
    ....
  120  CONTINUE

```

Diesem Code-Fragment geht ein Programm voraus, welches die symmetrieäquivalenten Funktionen auf den Wasserstoff-Atomen bestimmt und diese auf die Matrix *jt* ablegt. Der Programmteil Zeile 6 bis 29 berechnet nun das Skalarprodukt der Koeffizienten aus der jeweiligen Iteration mit den Koeffizientenverhältnissen wie sie für den entsprechenden Funktionstypen auf Matrizen *xx*, *ff*, *dd* und *gg* abgespeichert sind. Dadurch wird einerseits bestimmt, welchen Symmetrietyp ein Lösungsvektor hat und andererseits ob Mischungen vorliegen.

Danach werden die Lösungsvektoren, sofern nötig, bereinigt und die Koeffizienten im Verhältnis neu berechnet.

Anschliessend wird überprüft, ob die Symmetrie der Wasserstoff-Basisfunktionen zu der Symmetrie der Basisfunktionen auf der  $C_3$ -Achse passen.

```

DO J=1,NIM                                1
  JA=IGI(J)+1                              2
  JZ=IZENT(JA)                              3
  IF(JZ.EQ.JBN(1).OR.JZ.EQ.JBN(2).OR.JZ.EQ.JBN(3).OR.  4
    JZ.EQ.JBN(4).OR.JZ.EQ.JBN(5).OR.JZ.EQ.JBN(6)) GOTO 20  5
  DO IK =1,KSP                              6
    IF(IX(I,IK).EQ.0) GOTO 25                7
    IVAL=MTAB(MMN(2,JA))                    8
    IF((IX(I,IK).LE.2).AND.(IVAL.NE.0.  9
      AND.IVAL.NE.3)) A(INDV(MA,J,I))=0.D0 10
    IF(IX(I,IK).EQ.10.AND.IVAL.NE.-3) A(INDV(MA,J,I))=0.D0 11
    IF((IX(I,IK).EQ.100.OR.IX(I,IK).EQ.200).AND. 12
      (IVAL.NE.1.AND.IVAL.NE.2.AND.IVAL. 13
        NE.4)) A(INDV(MA,J,I))=0.D0 14
    IF((IX(I,IK).EQ.1000.OR.IX(I,IK).EQ.2000).AND. 15
      (IVAL.NE.-1.AND.IVAL.NE.-2.AND.IVAL. 16
        NE.-4)) A(INDV(MA,J,I))=0.D0 17
  25 ENDDO                                  18
  20 ENDDO                                  19

```

In Zeile 4 und 5 wird überprüft, ob die Basisfunktion eine zu einem Wasserstoff-Atom gehört oder nicht. Die eigentliche Überprüfung erfolgt in den Zeilen 6-17.

Der restliche Teil besorgt die Symmetrieverwaltung, sodass die Symmetrie eines Vektors zu jeder Zeit abgefragt werden kann.

(Tab. 3.1.2.1-1) zeigt die Koeffizienten der Basisfunktionen auf den Wasserstoff-Atomen einer SCF-Rechnung der ersten, fünften und sechsten Lösung. Die gewählte Basis ist eine Double-Zeta Dunning-Basis<sup>35</sup> für alle Kerne des Moleküls  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

<i>Lösung 1</i>	<i>Lösung 5</i>	<i>Lösung 6</i>	<i>Basisfunktion</i>
-0.000035	0.000034	0.000000	1s-H1
0.000042	-0.000155	0.000000	2s-H1
-0.000035	-0.000017	-0.000029	1s-H2
0.000042	0.000077	0.000134	2s-H2
-0.000035	-0.000017	0.000029	1s-H3
0.000042	0.000077	-0.000134	2s-H3

Tab. 3.1.2.1-1

Die Kernkoordinaten<sup>36</sup> betragen dabei in atomaren Einheiten

<i>x-Koordinate</i>	<i>y-Koordinate</i>	<i>z-Koordinate</i>	<i>Atom</i>
0.00000000	0.00000000	0.00000000	<i>C</i>
0.00000000	0.00000000	3.37000000	<i>Cl</i>
0.00000000	1.97000000	-0.74000000	<i>H1</i>
-1.70607005	-0.98500000	-0.74000000	<i>H2</i>
1.70607005	-0.98500000	-0.74000000	<i>H3</i>

Wie man leicht sieht, verhalten sich die Koeffizienten der ersten Lösung wie  $c_{11}/c_{13} = c_{11}/c_{15} = 1$ , respektive  $c_{12}/c_{14} = c_{12}/c_{16} = 1$ , transformieren also nach  $A1$ . Bei der fünften Lösung verhalten sie sich wie  $c_{51}/c_{53} = c_{51}/c_{55} = -2$ , respektive  $c_{22}/c_{24} = c_{22}/c_{26} = -2$ . Diese Lösung transformiert also nach  $E_y$ . Die sechste Lösung endlich weist ein Verhältnis von  $c_{63}/c_{65} = c_{64}/c_{66} = -1$  auf und transformiert entsprechend nach  $E_x$ .

<sup>34</sup> A.Szabo, N.S.Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Dover, p.64 ff

<sup>35</sup> T.H.Dunning, J.Chem.Phys.,90,1007 (1989)

<sup>36</sup> Herzberg, Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules, Van Nostrand, New York, 1966

## **4 Elektronen-Partikel Wechselwirkung**

Um die Wechselwirkung eines nicht elektronischen Partikels mit einem Molekül oder Atom zu verstehen, bedarf es zuerst des Verständnisses der SCF-Theorie. Diese kann dem Wesen des Partikels angepasst, und die daraus resultierenden Hartree-Fock Gleichungen hergeleitet werden. Bei dem hier betrachteten Partikel handelt es sich um ein Positron, welches die gleiche Masse und Spin wie ein Elektron, jedoch eine positive Ladung aufweist.

Es werden hier zunächst die Hartree-Fock Gleichungen für ein System, bestehend aus einem oder mehreren Kernen und Elektronen, hergeleitet. Auf die Lösung einiger Integrale wird speziell eingegangen. Anschliessend werden die Hartree-Fock Gleichungen für Systeme, welche ein Positron enthalten hergeleitet und die Unterschiede in der Lösung der Integrale aufgezeigt.

An Hand einiger ausgewählter Moleküle wird die Methode getestet. Insbesondere wird dabei auf das Vorhandensein gebundener Zustände und die Auswirkung auf die Gleichgewichtsgeometrie geachtet.

Die Resultate werden jeweils anschliessend an die tabellarisch und graphisch dargestellten Resultate diskutiert und nicht in einem besonderen Abschnitt behandelt.

## 4.1 Der Hamiltonoperator für Kern-Elektronen Systeme

Die Hauptaufgabe der Quantenchemie ist die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung<sup>37</sup>

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad 4.1-1$$

wobei mit  $H$  der Hamiltonoperator für ein System mit Atomkernen und Elektronen, welche durch die Ortsvektoren  $\mathbf{R}_a$  und  $\mathbf{r}_i$  beschrieben sind, gemeint ist. In (Abb. 4.1-1) ist ein solches System für zwei Kerne  $A$  und  $B$ , sowie für zwei Elektronen  $i$  und  $j$  gezeigt.

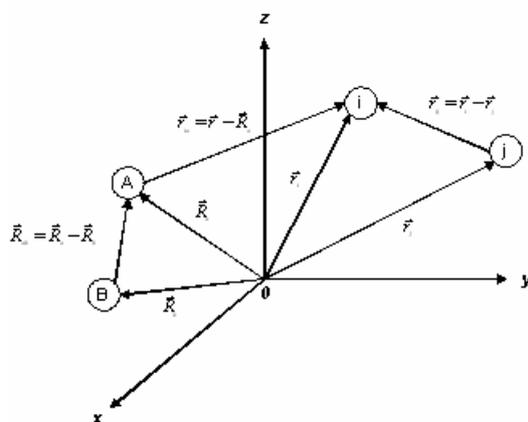


Abb. 4.1-1

Der Kernabstand beträgt dabei  $R_{ab} = |\vec{R}_{ab}|$ , der Abstand zwischen Elektron  $i$  und dem Kern  $A$   $r_{ia} = |\vec{r}_{ia}|$  und zwischen den beiden Elektronen  $i$  und  $j$   $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$ .

Für ein System mit  $N$  Elektronen und  $M$  Kernen ist der Hamiltonoperator in atomaren Einheiten wie folgt definiert<sup>38</sup>

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad 4.1-2$$

dabei bedeutet  $M_a$  das Massenverhältnis des Kerns  $A$  zur Elektronenmasse und  $Z_a$  die Kernladung von  $A$  in Elektronenladungen.

Der erste Term beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, der zweite diejenige der Kerne. Der dritte Term beschreibt die Coulomb-Anziehung zwischen Elektronen und Atomkernen. Der vierte und fünfte Term beschreiben die Abstossung unter den Elektronen bzw. den Atomkernen.

### **4.1.1 Born-Oppenheimer Approximation (BOA)**

Da Atomkerne wesentlich schwerer sind als Elektronen, das Verhältnis Protonenruhemasse zur Elektronenruhemasse beträgt circa 1836, kann man davon ausgehen, dass sich die Atomkerne im Vergleich zu den Elektronen kaum bewegen. Man kann daher als Näherung annehmen, dass sich die Elektronen im Feld ortsfester Kerne bewegen<sup>39</sup>. Dies hat zur Folge, dass der Term in (4.1-2) der kinetischen Energie der Atomkerne vernachlässigt werden kann ebenso wie der letzte Term, welcher unter dieser Annahme einen konstanten Wert annimmt.

Die übrigen Terme bilden den elektronischen Hamiltonoperator, welcher die Bewegung von  $N$  Elektronen im Feld von  $M$  Kernen beschreibt und somit wie folgt aussieht

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad 4.1.1-1$$

Die Lösung zu (4.1-1) mit  $H_{el}$  ergibt somit eine Wellenfunktion  $\Psi_{el}$ , die explizit von den Elektronenkoordinaten  $r_i$  und parametrisch von den Kernkoordinaten  $R_a$  abhängt. Somit hängt die resultierende Energie  $E_{el}$  ebenfalls von den Kernkoordinaten ab. Die Gesamtenergie  $E_{tot}$  kann also als Summe der elektronischen Energie und der Kernabstossung geschrieben werden

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad 4.1.1-2$$

Wichtig ist dabei, dass die Gesamtenergie nicht von den absoluten Kernkoordinaten, sondern von deren Abständen zueinander abhängt. Indem man die Kernkoordinaten für die Energieberechnung variiert, erhält man die für ein System typische Potentialfläche, welche eine  $3M-6$ -dimensionale Funktion darstellt.

### **4.1.2 Das Antisymmetrieprinzip**

Betrachtet man zwei identisch Partikel, zum Beispiel Elektronen, eines Vielkörpersystems, die einen Spin besitzen, kann man jedem einen vierdimensionalen Raumpunkt zuordnen. Bezeichnet man die beiden Punkte mit  $\tau_1 = (r_1, \sigma_1)$  und  $\tau_2 = (r_2, \sigma_2)$ , wobei  $r_i$  für einen kartesischen Koordinatenpunkt  $(x_i, y_i, z_i)$  steht und  $\sigma_i$  für den Spin, so beträgt die Wahrscheinlichkeit Partikel *1* beim Punkt  $\tau_1$  und Partikel *2* bei  $\tau_2$  zu finden<sup>40</sup>

$$|\Psi[\tau_1(1), \tau_2(2)]|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad 4.1.2-1.a$$

Da die Partikel jedoch identisch sind, kann man sie physikalisch nicht unterscheiden. Deshalb kann man die Wahrscheinlichkeit auch schreiben

$$|\Psi[\tau_1(2), \tau_2(1)]|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad 4.1.2-1.b$$

welches der Wahrscheinlichkeit entspricht, Partikel *1* im Punkt  $\tau_2$  und Partikel *2* im Punkt  $\tau_1$  zu finden. Die beiden Wahrscheinlichkeiten können nur dann gleich sein, wenn entweder gilt,

$$\Psi[\tau_1(1), \tau_2(2)] = \Psi[\tau_1(2), \tau_2(1)] \quad 4.1.2-2$$

bzw.,

$$\Psi[\tau_1(1), \tau_2(2)] = -\Psi[\tau_1(2), \tau_2(1)] \quad 4.1.2-3$$

Im ersten Fall ist die Wellenfunktion symmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Partikel, im zweiten antisymmetrisch.

Welcher Fall zutrifft, hängt vom Spin der identischen Partikel ab. Beträgt dieser ein ganzzahliges Vielfaches von  $1/2$ , sogenannte Fermionen, verhält sich die Wellenfunktion wie unter (4.1.2-3), bei einem ganzzahligen Vielfachen von 1 inklusive 0, sogenannte Bosonen, wie unter (4.1.2-2).

Da Elektronen Fermionen sind, gilt für eine Wellenfunktion, dass diese beim Vertauschen zweier beliebiger Elektronen ihr Vorzeichen ändern muss.

$$\Psi[\tau_1(1) \dots \tau_i(i) \dots \tau_j(j) \dots \tau_N(N)] = -\Psi[\tau_1(1) \dots \tau_i(j) \dots \tau_j(i) \dots \tau_N(N)] \quad 4.1.2-4$$

Es reicht also nicht allein, dass eine Wellenfunktion die Schrödingergleichung (4.1-1) löst, darüber hinaus muss diese auch (4.1.2-1) gerecht werden.

### 4.1.3 Die Slaterdeterminante

Um antisymmetrische Wellenfunktionen zu erhalten, kann man wie folgt vorgehen. Steckt man Elektron 1 ins Spinorbital  $\chi_i$  und Elektron 2 ins Spinorbital  $\chi_j$ , erhält man die Produktfunktion  $\Psi_{12}(\mathbf{1},\mathbf{2}) = \chi_i(\mathbf{1})\chi_j(\mathbf{2})$ , bzw. bei Vertauschung der Elektronen  $\Psi_{21}(\mathbf{1},\mathbf{2}) = \chi_i(\mathbf{2})\chi_j(\mathbf{1})$ . Die Spinorbitale selbst erhält man, indem man ein Raumorbital  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , welches nur von den kartesischen Koordinaten abhängt, mit einer der beiden Spinfunktionen  $\alpha$  oder  $\beta$  multipliziert. Somit ergeben sich für ein Raumorbital  $\varphi_i(\mathbf{r})$  zwei mögliche Spinorbitale  $\chi_k = \varphi_i(\mathbf{r})\alpha$  und  $\chi_l = \varphi_i(\mathbf{r})\beta$ .

Betrachtet man die Differenz,  $\Psi(\mathbf{1},\mathbf{2}) = 1/\sqrt{2}(\Psi_{12}(\mathbf{1},\mathbf{2}) - \Psi_{21}(\mathbf{1},\mathbf{2}))$ , so ist diese bezüglich der Vertauschung der Elektronen 1 und 2 antisymmetrisch.  $\Psi(\mathbf{1},\mathbf{2})$  kann in Spinorbitale geschrieben, auch als Determinante aufgefasst werden

$$\Psi(\mathbf{1},\mathbf{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{1}) & \chi_j(\mathbf{1}) \\ \chi_i(\mathbf{2}) & \chi_j(\mathbf{2}) \end{vmatrix} \quad 4.1.3-1$$

Die so gebildete Determinante wird Slaterdeterminante<sup>41</sup> genannt und kann leicht für ein N-Elektronensystem aufgestellt werden.

$$\Psi(\mathbf{1},\mathbf{2},\dots,\mathbf{N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{1}) & \chi_j(\mathbf{1}) & \cdot & \cdot & \cdot & \chi_k(\mathbf{1}) \\ \chi_i(\mathbf{2}) & \chi_j(\mathbf{2}) & \cdot & \cdot & \cdot & \chi_k(\mathbf{2}) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \chi_i(\mathbf{N}) & \chi_j(\mathbf{N}) & \cdot & \cdot & \cdot & \chi_k(\mathbf{N}) \end{vmatrix} \quad 4.1.3-2$$

oder in Kurzschreibweise  $\Psi(\mathbf{1},\mathbf{2},\dots,\mathbf{N}) = |\chi_i(\mathbf{1})\chi_j(\mathbf{2})\dots\chi_k(\mathbf{N})\rangle$ .

Die Vertauschung zweier Elektronen bedeutet dabei, dass zwei Zeilen der Determinanten vertauscht werden, womit deren Vorzeichen wechselt, was eben einer antisymmetrischen Wellenfunktion entspricht. Zudem gehorchen diese dem Pauli-Ausschlussprinzip<sup>42</sup>. Befänden sich zwei Elektronen in demselben Spinorbital, wären zwei Zeilen der Determinanten gleich, womit sich diese zu 0 berechnen würde.

### **4.1.4 Die Hartree-Fock Gleichung für Kern-Elektronen Systeme**

Sobald man es mit einem System zu tun hat, welches über mehr als ein Elektron verfügt, kann man die Schrödingergleichung nicht mehr exakt lösen. Es bedarf also einer Näherungsfunktion, welche an die exakte Wellenfunktion so gut wie möglich herankommt. Hierzu gibt es die Möglichkeit die wahre Wellenfunktion  $\Psi$  linear durch mehrere Slaterdeterminanten zu approximieren indem man<sup>43</sup>

$$\Psi = \sum_i c_i \Delta_i \quad 4.1.4-1$$

setzt. Dabei bedeutet  $\Delta_i$  eine Slaterdeterminante, welche man aus dem Satz von orthogonalen Spinorbitalen  $\{\chi_a\}$  gebildet hat.

$$\Delta_i = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P (-1)^P P[\chi_{i_1}(1)\chi_{i_2}(2)\dots\chi_{i_n}(n)] \quad 4.1.4-2$$

$P$  bedeutet hier einen Permutationsoperator, welcher die Elektronen den Spinorbitale zuweist. Setzt man  $\Psi$  in die Schrödingergleichung ein, multipliziert man von links mit  $\Delta_j$  und integriert über den ganzen Raum, so führt dies zu dem Gleichungssystem

$$\sum_{j=1}^n c_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \quad 4.1.4-3$$

wobei die einzelnen Terme wie folgt definiert sind<sup>44</sup>

$$H_{ij} = \int \Delta_i^* H_{el} \Delta_j d\tau$$

$$S_{ij} = \int \Delta_i^* \Delta_j$$

Der Hamiltonoperator kann noch weiter in einen Einteilchen- und einen Zweiteilchenoperator zerlegt werden.

$$H_{el}(1,2,\dots,N) = \sum_{i=1}^N H_N(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Der zweite Term bildet den Zweiteilchen- und der erste Term den Einteilchenoperator. Hier bedeutet  $H_N(i)$ <sup>45</sup>

$$H_N(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}}$$

Somit kann man  $H_{ij}$  in zwei unabhängige Integrale zerlegen. Einerseits Einteilchenintegrale, andererseits Zweiteilchenintegrale. Die so erhaltenen Summanden kann man einzeln untersuchen und die Hartree-Fock Gleichungen aufstellen.

$$H_{ij} = I_{ij} + G_{ij} \quad 4.1.4-4$$

wobei  $I_{ij}$  für die Einteilchen- und  $G_{ij}$  entsprechend für die Zweiteilchenintegrale stehen<sup>46</sup>, also

$$I_{ij} = \int \Delta_i \sum_n H_n(n) \Delta_j d\tau$$

respektive

$$G_{ij} = \int \Delta_i \sum_{n=1}^N \sum_{m>n}^N \frac{1}{r_{nm}} \Delta_j d\tau$$

Um die Hartree-Fock Gleichungen zu erhalten, muss man vier Fälle unterscheiden.

1.  $\Delta_i = \Delta_j$
2.  $\Delta_i \neq \Delta_j$ , Unterschied in einem Spinorbital,  $\chi_{im}$  in  $\Delta_i$  und  $\chi_{jp}$  in  $\Delta_j$
3.  $\Delta_i \neq \Delta_j$ , Unterschied in zwei Spinorbitalen,  $\chi_{im}, \chi_{in}$  in  $\Delta_i$  und  $\chi_{jp}, \chi_{jq}$  in  $\Delta_j$
4.  $\Delta_i \neq \Delta_j$ , Unterschied in mehr als zwei Spinorbitalen

$I_{ij}$  berechnet sich mit (4.1.4-2) zu<sup>47</sup>

$$I_{ij} = \frac{1}{n!} \int \sum_p (-1)^p P[\chi_{i_1}(1) \dots \chi_{i_n}(n)] \sum_n H_N(n) \sum_q (-1)^q Q[\chi_{j_1}(1) \dots \chi_{j_n}(n)] d\tau \quad 4.1.4-5$$

Da es keine Rolle spielt, ob man Elektron 1, 2, ... oder  $n$  untersucht, die Nummerierung hat keine physikalische Bedeutung, kann man die Diskussion auf Elektron 1 beschränken. Damit fällt die Summe über die Einteilchenoperatoren weg, bzw. man erhält  $n$  mal dasselbe. Somit vereinfacht sich (4.1.4-5) zu

$$I_{ij} = \frac{n}{n!} \int \sum_p (-1)^p P[\chi_{i_1}(1) \dots \chi_{i_n}(n)] H_N(1) \sum_q (-1)^q Q[\chi_{j_1}(1) \dots \chi_{j_n}(n)] d\tau \quad 4.1.4-6$$

Da die Spinorbitale orthogonal sind zueinander, kann  $I_{ij}$  nur dann ungleich 0 sein, wenn  $P$  und  $Q$  gleich sind, da sich ansonsten die vom Operator nicht betroffenen Spinorbitale zu 0 wegintegrieren. Die übrigen Elektronen verteilen sich in  $(n-1)$  Spinorbitalen und können somit auf  $(n-1)!$  Arten in die von Elektron 1 nicht besetzten Spinorbitale verteilt werden.

Elektron  $I$  selber hat  $n$  Spinorbitale zur Verfügung, womit sich  $I_{ij}$  wesentlich vereinfachen lässt.

Zusammengefasst berechnet sich  $I_{ij}$  zu

$$I_{ij} = \frac{n(n-1)!}{n!} \sum_{k=1}^n \int \chi_{ik}(\mathbf{1})^* H_N(\mathbf{1}) \chi_{jk}(\mathbf{1}) d\tau \quad 4.1.4-7$$

Für Fall 3 und 4 berechnet sich  $I_{ij}$  immer zu 0, da sich die beiden anderen Spinorbitale, welche ebenfalls verschieden sind, vom Operator jedoch nicht betroffen sind, wegintegrieren.

Für den Fall 1 erhält man

$$I_{ii} = \sum_{k=1}^n \int \chi_{ik}(\mathbf{1})^* H_N(\mathbf{1}) \chi_{ik}(\mathbf{1}) d\tau = \sum_{i=1}^n h_{ii}$$

Für den Fall 2 bleibt nur dasjenige Integral übrig, bei dem Elektron  $I$  in  $\chi_{im}$  und  $\chi_{jp}$  ist. Alle anderen Fälle integrieren sich zu 0

$$I_{ij} = \int \chi_{im}(\mathbf{1}) H_N(\mathbf{1}) \chi_{jp}(\mathbf{1}) d\tau = h_{mp}$$

In analoger Weise lässt sich somit auch  $G_{ij}$  berechnen. Nimmt man wiederum (4.1.4-2) zu Hilfe, berechnet sich  $G_{ij}$  zu<sup>48</sup>

$$G_{ij} = \frac{1}{n!} \int \sum_p (-1)^p P[\chi_{i_1}(\mathbf{1}) \dots \chi_{i_n}(\mathbf{n})] \sum_{k=1}^n \sum_{l>k}^n \frac{1}{r_{kl}} \sum_q (-1)^q Q[\chi_{j_1}(\mathbf{1}) \dots \chi_{j_n}(\mathbf{n})] d\tau \quad 4.1.4-8$$

Da es wiederum keine Rolle spielt, ob man die Wechselwirkung zwischen Elektron 1 und 2 oder  $x$  und  $y$  untersucht, das Resultat wird dasselbe sein, fällt die Doppelsumme vor dem Operator weg und man kann die Herleitung auf die Wechselwirkung zwischen Elektron 1 und 2 exemplarisch betrachten. Gesamthaft gibt es somit  $n(n-1)/2$  äquivalente Wechselwirkungen, womit sich (4.1.4-8) vereinfacht zu

$$G_{ij} = \frac{n(n-1)}{2n!} \int \sum_p (-1)^p P[\chi_{i_1}(\mathbf{1}) \dots \chi_{i_n}(\mathbf{n})] \frac{1}{r_{12}} \sum_q (-1)^q Q[\chi_{j_1}(\mathbf{1}) \dots \chi_{j_n}(\mathbf{n})] d\tau \quad 4.1.4-9$$

Zwei Spinorbitale sind durch die Elektronen 1 und 2 vorbesetzt, die restlichen  $(n-2)$  Elektronen können deshalb auf die übrigen Spinorbitale auf  $(n-2)!$  Arten verteilt werden. Für den Fall, dass  $P$  und  $Q$  identisch sind ergibt somit

$$G_{ij} = \frac{n(n-1)(n-2)!}{2n!} \int \sum_{k=1}^n \sum_{l>k}^n \chi_{ik}(\mathbf{1}) \chi_{il}(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{12}} \chi_{jk}(\mathbf{1}) \chi_{jl}(\mathbf{2}) d\tau \quad 4.1.4-10$$

Da es weiter keine Rolle spielt, welches Elektron in welchem Spinorbitale untergebracht ist, gibt es 2 identische Integrale, womit sich der Vorfaktor völlig verkürzt.

Für den Fall, dass  $P$  und  $Q$  verschieden sind, ergibt sich für (4.1.4-10) bei analoger Argumentation bezüglich der Vorfaktoren

$$G_{ij} = -\int \sum_{k=1}^n \sum_{l>k}^n \chi_{ik}(1) \chi_{il}(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{jk}(2) \chi_{jl}(1) d\tau \quad 4.1.4-11$$

Zusammengefasst ergibt sich somit für  $G_{ij}$  unter Fall 1

$$G_{ij} = \sum_{i<j} \int \left( \chi_i(1) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(1) \chi_j(2) - \chi_i(1) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \chi_j(1) \right) d\tau \quad 4.1.4-12$$

oder kurz

$$G_{ij} = \sum_{i<j} (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i<j} [(ii|jj) - (ij|ji)]$$

Für den Fall 2, geht (4.1.4-10) über in

$$G_{ij} = \int \sum_{k \neq m} \chi_{ik}(1) \chi_{im}(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{jk}(1) \chi_{jp}(2) d\tau \quad 4.1.4-13$$

wenn  $P$  und  $Q$  identisch sind, bzw.

$$G_{ij} = -\int \sum_{k \neq m} \chi_{ik}(1) \chi_{im}(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{jk}(2) \chi_{jp}(1) d\tau \quad 4.1.4-14$$

wenn sich  $P$  und  $Q$  unterscheiden. Zusammengefasst ergibt sich somit für Fall 2

$$G_{ij} = \sum_{k \neq m} \int \left( \chi_{ik}(1) \chi_{im}(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{jk}(1) \chi_{jp}(2) - \chi_{ik}(1) \chi_{im}(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{jk}(2) \chi_{jp}(1) \right) d\tau \quad 4.1.4-15$$

bzw. kurz

$$G_{ij} = \sum_{i \neq m} [(ii|mp) - (ip|mi)]$$

Verfährt man für den Fall 3 gleich erhält man (kurz geschrieben)

$$G_{ij} = (mp|nq) - (mq|np)$$

Bei allen Kurzformeln ist mit  $(ab|cd) = \int a(1)c(1)1/r_{12}b(1)d(2)d\tau$  gemeint. Somit ergeben sich beim Übergang von Spin- zu Raumorbitalen für die Fälle 1 bis 3 folgende Energieformeln<sup>49</sup>.

1.  $E_N = 2 \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$
2.  $E_N = h_{mp} + \sum_{i \neq m} [(ii|mp) - (ip|mi)]$
3.  $E_N = (mp|nq) - (mq|np)$

## 4.2 Erweiterung des Hamiltonoperators

Fügt man einem Kern-Elektronen System ein weiteres Partikel hinzu, muss man den elektronischen Hamiltonoperator entsprechend dem neuen Partikel anpassen. Der angepasste Hamiltonoperator muss dabei die Kern- und Elektron-Partikel Wechselwirkung sowie die kinetische Energie des Partikels beschreiben. Hat das zusätzliche Partikel die Masse  $m_p$  und die Ladung  $Z_p$ , wobei das tiefgestellte p für Partikel steht, erhält man für (4.1.1-1)<sup>50</sup>

$$H_{el,p} = H_{el} - \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 \pm \sum_{i=1}^N \frac{Z_p}{r_{ip}} \mp \sum_{a=1}^M \frac{Z_a Z_p}{R_{ap}} \quad 4.2-1$$

Hierbei bedeutet  $r_{ip}$  den Elektron-Partikelabstand und  $R_{ap}$  den Kern-Partikelabstand, wobei wiederum von einem System mit  $N$  Elektronen und  $M$  Kernen ausgegangen wurde. An den Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Kernen ändert sich nichts, sodass man den Hamiltonoperator für das System als Summe des elektronischen Hamiltonoperators  $H_{el}$  und den zusätzlichen Wechselwirkungen beschreiben kann.

Der zweite Term in (4.2-1) beschreibt hierbei die kinetische Energie des Partikels, der dritte Term die Partikel-Elektronen Wechselwirkung und der vierte Term die Partikel-Kern Wechselwirkung. Je nach Ladung des Partikels müssen die letzteren entweder addiert und subtrahiert, das Partikel hat eine negative Ladung, oder subtrahiert und addiert werden, das Partikel hat eine positive Ladung.

Für ein positives Partikel der Masse  $m_p$  und Ladung  $Z_p = +1$  vereinfacht sich (4.2-1) somit zu

$$H_{el,p} = H_{el} - \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ip}} + \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{R_{ap}} \quad 4.2-2$$

Für die folgende Diskussion sei  $H_{el,p}$  kurz als  $H_{el} + H_p$  geschrieben, wobei der zweite Term die Terme zwei, drei und vier von (4.2-2) zusammenfasst.

### **4.2.1 Erweiterung der Hartree-Fock Gleichungen**

Da es sich beim zusätzlichen Partikel explizit nicht um ein Elektron handelt, kann man die unter (4.1.3-2) gegebene Slaterdeterminante für eine N-Elektronen Wellenfunktion durch einfache Multiplikation mit einer 1-Partikel Wellenfunktion erweitern, sodass man für die Lösung des Hamiltonoperators als Funktion analog (4.1.4-2)

$$\Delta_i = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_p (-1)^p P[\chi_{i_1}(1) \dots \chi_{i_n}(n)] \chi_{ix}(x) \quad 4.2.1-1$$

ansetzen kann. Man kann nun wiederum die Lösungsfunktion linear durch mehrere Slaterdeterminanten approximieren.

Im Unterschied zu (4.1.4-2) betrifft der Permutationsoperator  $P$  die Funktion, in welcher sich das Partikel befindet nicht. Da der elektrische Hamiltonoperator auf die Funktion, in welcher sich das zusätzliche Partikel befindet nicht wirkt und der Hamiltonoperator des Partikels nicht auf die elektronischen Funktionen, ist es naheliegend, dass sich die Energie additiv aus der elektronischen und der Partikelenergie zusammensetzen wird. Deshalb kann man die Diskussion auf den Hamiltonoperator des Partikels beschränken.

Dieser kann, ähnlich dem elektronischen Hamilton ebenfalls in einen Ein- und einen Zweiteilchenoperator zerlegt werden. Dabei bilden der zweite und vierte Term von (4.2-2) den Einteilchen- und der dritte Term den Zweiteilchenoperator. Es gilt also folgende beiden Integrale zu lösen

$$I_{ij}^p = \frac{1}{n!} \int \sum_p (-1)^p P[\chi_{i_1}(1) \dots \chi_{i_n}(n)] \chi_{ix}(x) \cdot H_1(x) \sum_q (-1)^q Q[\chi_{j_1}(1) \dots \chi_{j_n}(n)] \chi_{jx}(x) d\tau \quad 4.2.1-2$$

wobei mit  $H_1(x)$  der Einteilchenoperator gemeint ist.

Da der Operator die elektronischen Funktionen nicht berührt, und die Elektronen selbst auf  $n!$  Möglichkeiten angeordnet sein können, reduziert sich (4.2.1-2) zu

$$I_{ij}^p = \delta_{i_1, j_1} \dots \delta_{i_n, j_n} \int \chi_{ix}(x) \cdot H_1(x) \chi_{jx}(x) d\tau = h_{pp} \quad 4.2.1-3$$

wobei das Integral nur dann nicht verschwindet, wenn  $\Delta_i$  und  $\Delta_j$  im elektronischen Teil übereinstimmen (durch das Kroneckersymbol angedeutet).

Für die Lösung des Zweiteilchenoperators kann man ebenfalls die gleiche Argumentation anwenden wie unter (4.1.4-8) und folgende sowie unter (4.2.1-3).

Da es keine Rolle spielt, ob man die Wechselwirkung von Elektron 1 mit dem Partikel untersucht, oder diejenige von Elektron 2, gibt es insgesamt  $n$  gleiche Wechselwirkungen.

Die übrigen  $(n-1)$  Elektronen können auf  $(n-1)!$  gleiche Möglichkeiten in die verbleibenden Spinorbitale verteilt werden. Somit ergibt sich für das Zweiteilchenintegral

$$G_{ij}^n = \sum_{k=1}^n \int \chi_{i1}(\mathbf{1}) \chi_{ix}(\mathbf{x}) \frac{1}{r_{kp}} \chi_{j1}(\mathbf{1}) \chi_{jx}(\mathbf{x}) d\tau = (ij|xx) \quad 4.2.1-4$$

Beim Übergang von Spin- zu Raumorbitalen ergibt sich somit für ein geschlossenschaliges System die Energie

$$E = 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) + h_{pp} - 2 \sum_{i=1}^n (ii|pp) \quad 4.2.1-5$$

Die ersten beiden Terme des Energieausdrucks sind nichts weiter als die schon bekannte Formel für die Energie eines geschlossenschaligen Systems, bestehend aus nur Elektronen und Kernen. Der dritte Term beschreibt die kinetische Energie sowie die Partikel-Kern Wechselwirkung, ist also analog zum ersten Term bei nur Elektron-Kern Systemen. Der vierte Term schliesslich beschreibt die Wechselwirkungen zwischen dem Partikel und den Elektronen des Systems, analog dem Coulomboperator bei nur Elektron-Kern Systemen.

### **4.2.2 Adaption des SCF-Programmes**

Um nun Systeme, welche ein Partikel der Masse  $m_p$  und der Ladung  $Z_p = +1$  enthalten zu berechnen, bedarf es einiger wenigen Änderungen eines bestehenden SCF-Programms. Diese werden hier stichwortartig aufgeführt und anhand von einigen Codezeilen erläutert.

Als erstes muss man mit den gerechneten Integralen in AO-Basis den Operator für das Partikel aufstellen und in eine MO-Basis transformieren.

```
call oper1(3,9) 1
call matr(1,n22,8,0,0,0.d0) 2
call matr(3,n22,8,8,1,-1.d0) 3
call matr(3,n22,8,8,9,1.d0+1.d0/xmu) 4
call matr(1,n22,2,0,0,0.) 5
noi(1)=2 6
nhi(1)=3 7
nti(1)=2 8
call auscou(1) 9
call matr(3,N22,2,2,2,1.0D0) 10
call matr(3,N22,2,8,2,-1.0D0) 11
call matr(1,n1m*n1m,7,0,0,0.) 12
call dxprod(n1m,n1m,2,5,7,2) 13
call radiag(n1m,2,7,1,0.d0,n1m,0) 14
call dxmult(n1m,n1m,n1m,5,7,7,0.d0) 15
```

In Zeile 1 wird der Operator der kinetischen Energie auf das Matrixfeld 9 geschrieben. Anschliessend wird in Zeile 3 der h-Operator mit verkehrtem Vorzeichen auf das Vektorfeld 8 geschrieben. Der Vorzeichenwechsel kommt dadurch zustande, dass man es mit einem Partikel positiver Ladung zu tun hat, die Integrale aber für Elektronen gerechnet sind. Durch Addition von  $1 + 1/m_p$  mal den Operator der kinetischen Energie, erhält man somit den Operator der Kern-Partikel Wechselwirkung (Zeile 4) mit der korrigierten kinetischen Energie.

Zeile 6 bis 9 schreibt den Coulomboperator auf das Vektorfeld 2. Anschliessend wird dieser verdoppelt und der Einteilchenoperator dazuaddiert (Zeile 10 bis 11). In Zeile 13 wird der Operator in MO-Basis transformiert und schliesslich in Zeile 14 diagonalisiert. Zeile 15 dient der Rücktransformation der Eigenvektoren von der MO- in die AO-Basis.

Parallel dazu wird die elektronische Energie unter Berücksichtigung der Partikel-Elektronen Wechselwirkung berechnet.

Dies wird solange durchgeführt, bis die Energien konvergieren. Man erhält somit einerseits die Energie des Partikel, sowie die elektronische Energie und damit auch die Gesamtenergie des Systems. Darüber hinaus erhält man zwei Sätze an Orbitalen; einerseits für die Elektronen, andererseits für das Partikel. Diese beiden Sätze sind zueinander nicht orthogonal, da sowohl für die Elektronen wie auch für das Partikel die gleiche Basis verwendet wurde und aus  $n$  Basisfunktionen nur  $n$  Orthogonale Funktionen erzeugt werden können. Da das Partikel kein Elektron ist, müssen diese zueinander auch nicht orthogonal sein.

## **4.3 Resultate und Diskussion**

Um zu untersuchen, unter welchen Bedingungen ein Positron mit einem Molekül gebundene Zustände aufweist, wurden Moleküle unterschiedlicher Struktur gerechnet und speziell bezüglich des Dipolmomentes untersucht.

Aus der Spektroskopie gilt als Faustregel, dass ein Molekül mit einem Dipolmoment ab ca. 2 Debye ein zusätzliches Elektron binden kann<sup>51</sup>. Da es sich hierbei um eine reine elektrostatische Wechselwirkung handelt, kann man annehmen, dass dies auch bei der Bindung eines Positrons durch ein Molekül in etwa übereinstimmen wird. Man kann daher erwarten, dass gebundene Zustände hauptsächlich bei Molekülen mit einem grossen Dipolmoment anzutreffen sind.

### **4.3.1 H<sub>2</sub> und HF**

Die beiden Moleküle H<sub>2</sub> und HF sind zur Berechnung geeignet, da sie einerseits eine geringe Elektronenzahl aufweisen und man andererseits einen etwaigen Effekt des Dipolmomentes, welcher bei HF 1.82<sup>52</sup> Debye beträgt, verfolgen kann. Darüber hinaus handelt es sich um zweiatomige Moleküle, d.h., dass sie nur einen inneren Freiheitsgrad besitzen und somit die Modifikation des internuklearen Abstandes zur vollständigen Beschreibung ausreicht.

Die Berechnungen wurden in beiden Fällen mit einer Widmark-Roos Triplett-Zeta<sup>53</sup> Basis durchgeführt. Dies bedeutet für H 7 s-, 4 p- und 3 d-Funktionen und für F 7 s-, 7 p-, 4 d- und 3 f-Funktionen.

In (*Tab.4.3.1-1*) sind die SCF-Energien des Moleküls H<sub>2</sub> einerseits ohne, andererseits mit einem Positron aufgelistet sowie die Differenz der ersteren zur zweiten.

Für die weiteren Moleküle sei hier die Konvention getroffen, dass erstere mit *E-SCF* und zweitere mit *E-SCF<sub>p</sub>* abgekürzt werden.

Die Daten wurden einem kubischen Spline unterzogen um die Lage und die Energie am Minimum zu bestimmen. Die Werte sind am Schluss von (*Tab.4.3.1-1*) eingetragen.

Wie man aus der zweiten und dritten Spalte ersieht, ist die *E-SCF* immer tiefer als *E-SCF<sub>p</sub>*,  $\Delta E$  ist somit bei jedem *r* negativ. Hieraus sieht man, dass das Molekül H<sub>2</sub> Energie aufbringen muss um ein Positron zu binden. Dies steht im Einklang mit den positiven Orbitalenergien des Positrons über alle internuklearen Abstände in (*Tab.4.3.1-2*).

$r/a.u.$	$E-SCF/a.u.$	$E-SCF_p/a.u.$	$\Delta E/a.u.$
0.25	-0.482607165	-0.445530673	-0.037076492
0.40	-0.978015078	-0.940376034	-0.037639044
0.50	-1.082994808	-1.044968551	-0.038026257
0.60	-1.123229903	-1.084918689	-0.038311214
0.70	-1.132087746	-1.093611668	-0.038476078
0.80	-1.124993982	-1.086433933	-0.038560050
0.90	-1.109744989	-1.071155057	-0.038589932
1.00	-1.090516400	-1.051938240	-0.038578160
1.25	-1.037869641	-0.999466413	-0.038403228
1.50	-0.988509057	-0.950446641	-0.038062416
1.75	-0.946129029	-0.908531910	-0.037597119
2.00	-0.910913604	-0.873874808	-0.037038796
2.25	-0.882065871	-0.845642415	-0.036423455
2.50	-0.858584320	-0.822779290	-0.035805030
2.75	-0.839513764	-0.804280837	-0.035232927
3.00	-0.824020448	-0.789295883	-0.034724565
3.25	-0.811404539	-0.777130133	-0.034274406
3.50	-0.801091733	-0.767203162	-0.033888571
4.00	-0.785610823	-0.752229218	-0.033381605
4.50	-0.774875658	-0.741656636	-0.033219022
5.00	-0.767180088	-0.733972957	-0.033207130
$r_{min}/a.u.$	1.3758	1.3742	
$E_{min}/a.u.$	-1.1322	-1.0937	

Tab.4.3.1-1

Die Werte für den internuklearen Abstand sind hier als halber Abstand angegeben. Dies hängt mit dem verwendeten SCF-Programm zusammen, da die beiden Kerne symmetrisch in ein Koordinatensystem eingefügt wurden.

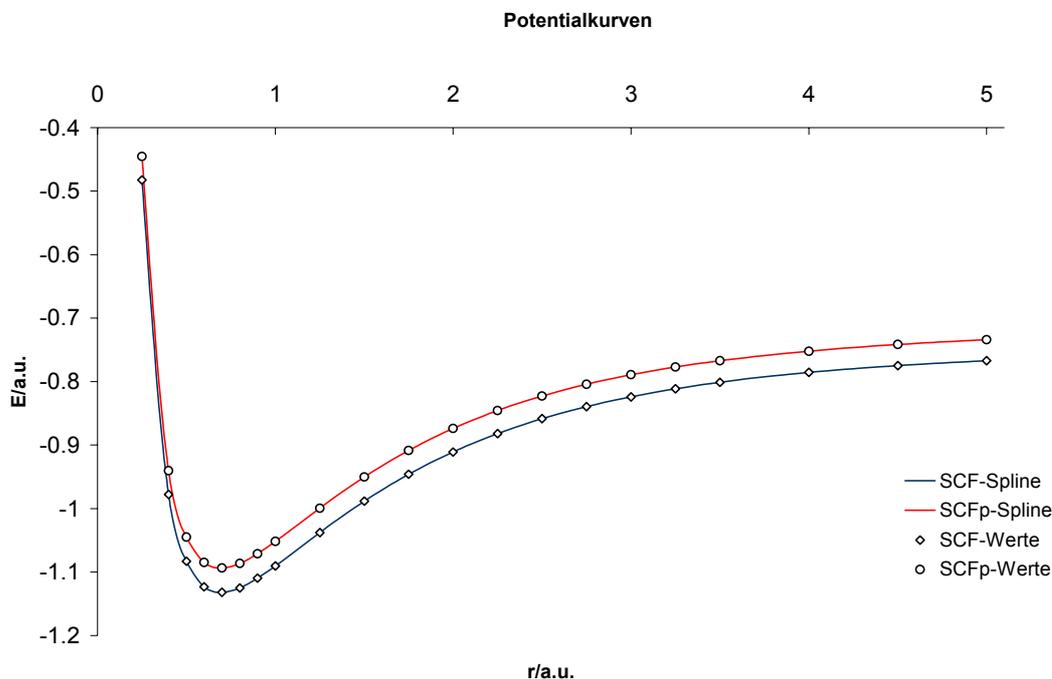
(Abb.4.3.1-1) zeigt die beiden Potentialkurven, welche aus einem kubischen Spline aus den tabellierten Werten erhalten wurden. Die Graphik selbst wurde mit Excel erstellt.

Der berechnete internukleare Abstand  $r_{min}$  bei minimaler Energie stimmt qualitativ recht gut mit dem experimentellen<sup>54</sup> Abstand von 1.4008 a.u. auf 1.9 % überein. Für die entsprechenden Werte des positronierten Moleküls wurden keine Literaturangaben gefunden.

Die beobachtete Verkürzung des internuklearen Abstandes um ca. 0.1 % beim positronierten Molekül fällt dermassen klein aus, dass sie wohl hauptsächlich auf die Splineroutine zurückzuführen ist.

Da das Molekül  $H_2$  über kein Dipolmoment verfügt, erstaunt es auch nicht weiter, dass das Positron nicht gebunden werden kann.

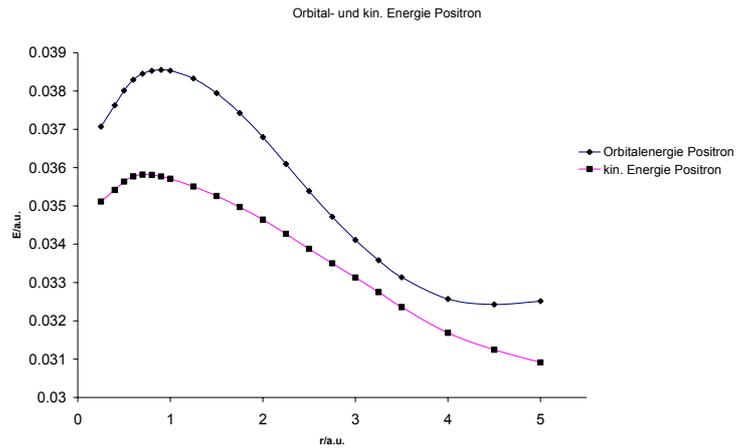
In (Tab.4.3.1-2) sind die Orbitalenergien, die kinetischen Energien sowie die Kern-Positron und Positron-Elektron Wechselwirkungen für die internuklearen Abstände tabelliert. In (Abb.3.1-2.a-c) sind die entsprechenden Werte noch graphisch dargestellt.



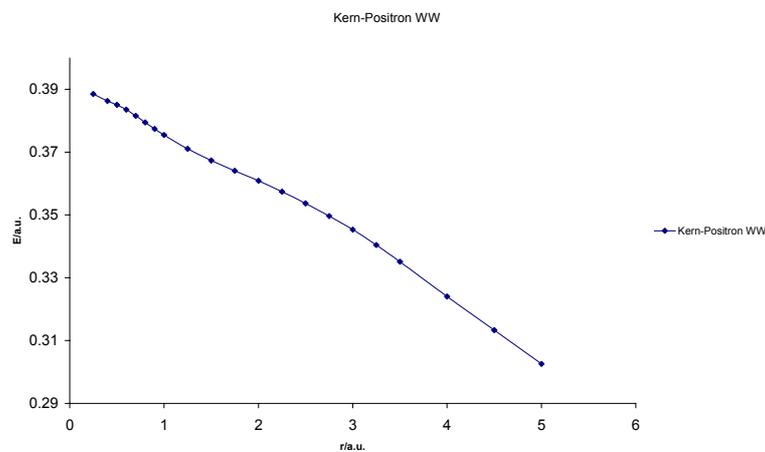
*Abb.4.3.1-1*

<i>r/2 in a.u.</i>	<i>Orbitalenergie/a.u.</i>	<i>kin. Energie/a.u.</i>	<i>Kern-Pos. WW/a.u.</i>	<i>Pos.-El. WW/a.u.</i>
0.25	0.037068186	0.035113243	0.388535781	-0.386580837
0.40	0.037626615	0.035416973	0.386299637	-0.384089994
0.50	0.038010090	0.035634154	0.385095164	-0.382719228
0.60	0.038289747	0.035771776	0.383540417	-0.381022446
0.70	0.038449123	0.035817738	0.381581952	-0.378950567
0.80	0.038526678	0.035808158	0.379487879	-0.376769358
0.90	0.038549039	0.035767747	0.377424179	-0.374642887
1.00	0.038528462	0.035708003	0.375457691	-0.372637232
1.25	0.038324671	0.035505919	0.371067841	-0.368249089
1.50	0.037942813	0.035255620	0.367359648	-0.364672455
1.75	0.037421858	0.034968874	0.364083720	-0.361630736
2.00	0.036792983	0.034639821	0.360872513	-0.358719351
2.25	0.036094685	0.034268188	0.357424067	-0.355597570
2.50	0.035384663	0.033879124	0.353674663	-0.352169124
2.75	0.034716585	0.033500863	0.349666799	-0.348451077
3.00	0.034112062	0.033131468	0.345318373	-0.344337779
3.25	0.033581116	0.032748870	0.340446238	-0.339613992
3.50	0.033135316	0.032358727	0.335098737	-0.334322147
4.00	0.032572059	0.031687387	0.324007336	-0.323122664
4.50	0.032429033	0.031246883	0.313336871	-0.312154721
5.00	0.032513581	0.030914676	0.302572122	-0.300973217

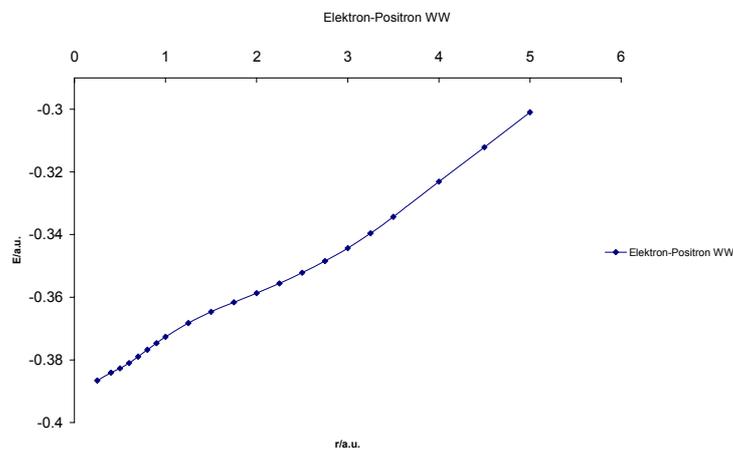
*Tab.4.3.1-2*



**Abb.4.3.1-2.a**



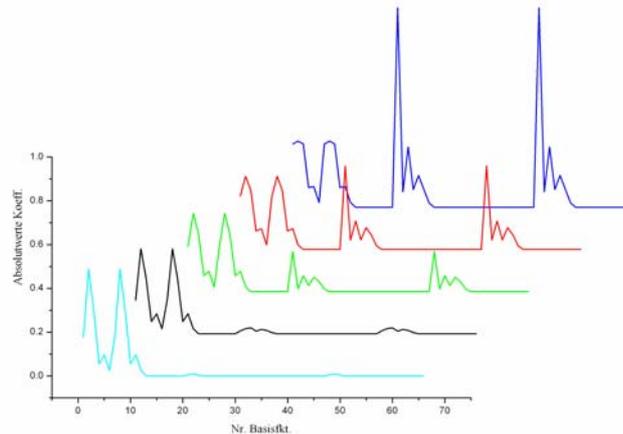
**Abb.4.3.1-2.b**



**Abb.4.3.1-2.c**

Aus (Abb.4.3.1-2.a) ist ersichtlich, dass die Orbitalenergie des Positrons mit grösser werdendem internuklearem Abstand durch ein Maximum ( $r=1.80$  a.u.) geht, stetig abnimmt um schliesslich einen konstanten Wert anzunehmen. Das weitgehend gleiche Verhalten zeigt auch der Verlauf der kinetischen Energie. Diese geht ebenfalls durch ein Maximum ( $r=1.40$  a.u.), nimmt dann stetig ab, geht jedoch dann langsamer in einen konstanten Wert über.

(Abb.4.3.1-2.b) und (Abb.4.3.1-2.c) zeigen den Verlauf der Kern-Positron, respektive der Positron-Elektron Wechselwirkung. Während die erstere beinahe linear abnimmt, ist bei der zweiten ein beinaher linearer Anstieg zu beobachten. Ersteres kann dadurch erklärt werden, dass sich der durchschnittliche Kern-Positron Abstand mit zunehmendem internuklearen Abstand vergrössert und somit die abstossende Coulombwechselwirkung verkleinert.



**Abb.4.3.1-3**  
**Koeffizienten der Basisfunktionen**

(Abb.4.3-1.3) zeigt die Koeffizienten der Positronenwelle während den Abstandsänderungen. Während zu Beginn (blaue, rote und grüne Linie) die  $2p_z$ -Orbitale den grössten Koeffizienten aufweisen und ebenso die  $1s$ -Orbitale noch eine gewichtige Rolle spielen, verlagert sich der grösste Koeffizient zum Gleichgewichtsabstand (schwarze Linie) hin ausschliesslich auf die  $2s$ -Orbitale. Besonders ausgeprägt ist dies bei grossen internuklearen Abständen sichtbar (türkisfarbige Linie).

Dies bedeutet, dass sich der mittlere Abstand des Positrons zum Kern ebenfalls vergrössert. Auf den gleichen Effekt ist auch die Abnahme der Positron-Elektron Wechselwirkung zurückzuführen, da der Koeffizient der  $1s$ -Orbitale mit grösser werdendem internuklearen Abstand vernachlässigbar wird.

(Tab.4.3.1-3) zeigt die Energien für das nicht, bzw. das positronierte Molekül HF, sowie die Differenz der beiden Rechnungen.

<i>r/a.u.</i>	<i>E-SCF/a.u.</i>	<i>E-SCFp/a.u.</i>	$\Delta E$ /a.u.
0.50	-95.02481276	-94.98501325	-0.039799508
1.00	-99.54894295	-99.50817414	-0.040768805
1.25	-99.93260696	-99.89189132	-0.040715636
1.50	-100.0518691	-100.0112743	-0.040594792
1.75	-100.0691254	-100.0286231	-0.040502297
2.00	-100.0468782	-100.0064118	-0.040466462
2.50	-99.97101110	-99.93064674	-0.040364362
3.00	-99.89701875	-99.85728580	-0.039732944
3.50	-99.83640070	-99.79788466	-0.038516036
4.00	-99.78887936	-99.75247782	-0.036401540
4.50	-99.75209621	-99.71899617	-0.033100037
5.00	-99.72368254	-99.69474097	-0.028941571
5.50	-99.70167268	-99.67719613	-0.024476552
6.00	-99.68452318	-99.66449869	-0.020024486
7.00	-99.66034541	-99.64859670	-0.011748710
8.00	-99.64472596	-99.63971645	-0.005009515
9.00	-99.63405859	-99.63437663	0.000318047
10.0	-99.62634219	-99.63113535	0.004793166
<i>r<sub>min</sub>/a.u.</i>	1.6546	1.6549	
<i>E<sub>min</sub>/a.u.</i>	-100.0730	-100.0325	

*Tab.4.3.1-3*

Der Berechnete internukleare Abstand bei minimaler Energie des unpositronierten Moleküls von 1.6546 a.u. ist gegenüber dem experimentellen Abstand<sup>52</sup> von 1.7335 a.u. um ca. 4.8 % zu klein. Für das positronierte wurde keine Literaturangabe gefunden. Die Verlängerung des internuklearen Abstandes von 1.6546 a.u. beim unpositronierten Moleküls gegenüber 1.6549 a.u. beim positronierten entspricht ca. 0.01% und liegt somit eine Grösseneinheit unter derjenigen, welche bei H<sub>2</sub> gefunden wurde.

Gleich wie bei H<sub>2</sub> ist auch bei HF die Energie des unpositronierten Moleküls tiefer. Dies bedeutet also, dass auch HF ein Positron nicht binden kann, obschon es im Gegensatz zu H<sub>2</sub> über ein Dipolmoment von 1.82 Debye verfügt.

(Abb.4.3.1-4) zeigt die beiden Potentialkurven des un- sowie des positronierten Moleküls. Im Unterschied zu H<sub>2</sub> sind die beiden Kurven nur unmerklich voneinander verschieden, wie man auch (Tab.4.3.1-3) entnehmen kann. Zudem liegt die Energie des positronierten Moleküls bei den internuklearen Abständen von 9.00 und 10.0 a.u. unter derjenigen des unpositronierten. Diese Werte müssen jedoch skeptisch betrachtet werden, da die SCF-Methode zu einer falschen Dissoziation führt.

In (Tab.4.3.1-4) sind die Orbitalenergien, die kinetischen Energien sowie die Kern-Positron und Elektron-Positron Wechselwirkungen für die internuklearen Abstände tabelliert. In (Abb.4.3.1-5.a-c) sind diese zusätzlich graphisch dargestellt. In (Abb.4.3.1-5.d) sind zusätzlich die Orbitalenergien gegen die Dipolmomente bei wachsendem internuklearem Abstand dargestellt.

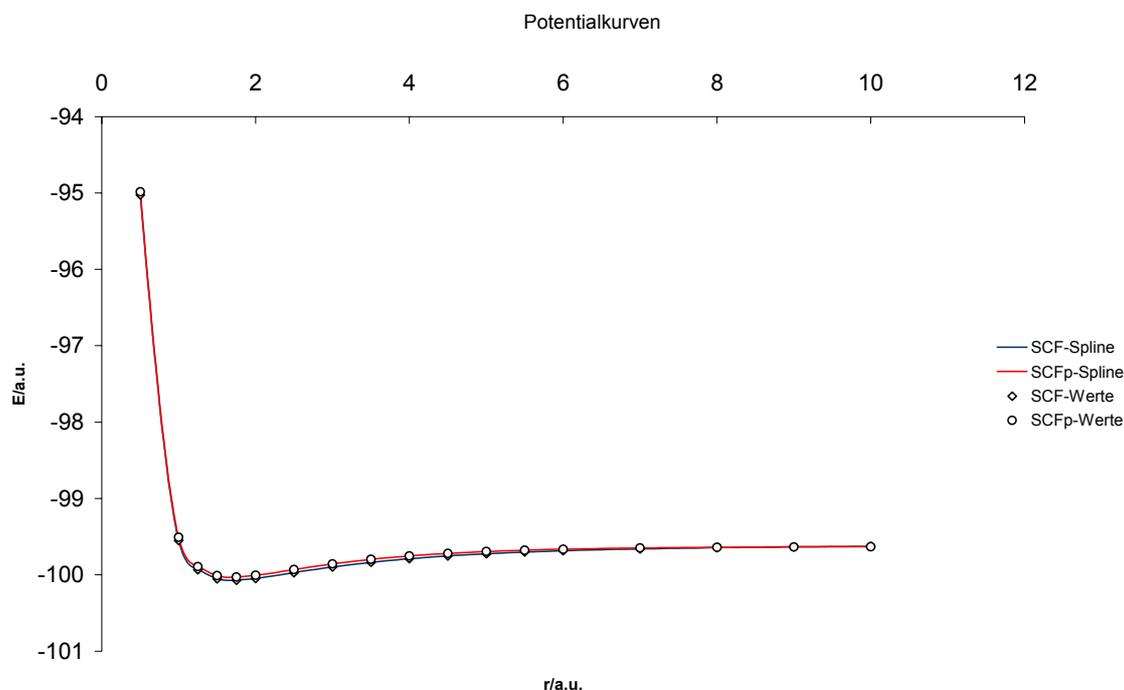
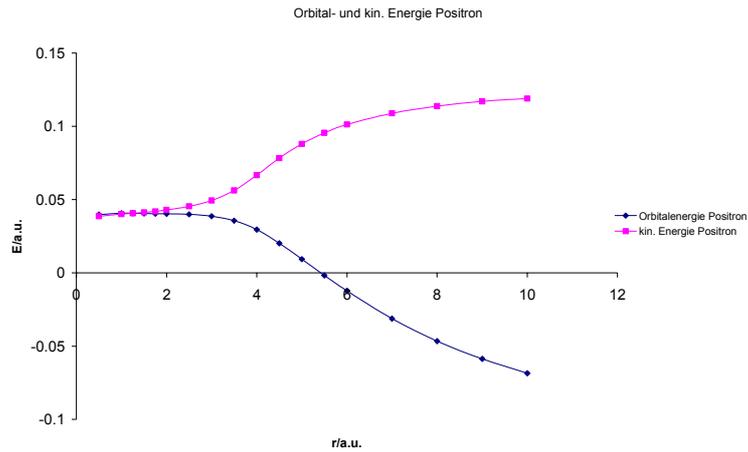


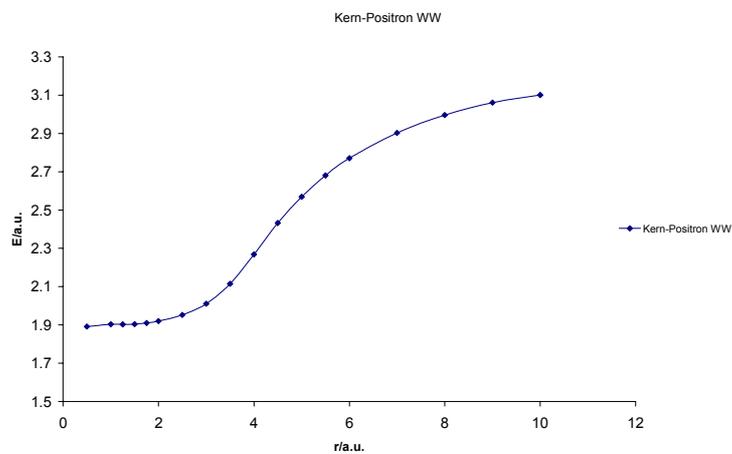
Abb.4.3.1-4

<i>r/a.u.</i>	<i>Orbitalenergie/a.u.</i>	<i>kin. Energie/a.u.</i>	<i>Kern-Pos. WW/a.u.</i>	<i>Pos.-El. WW/a.u.</i>
0.50	0.039776720	0.038623670	1.891262791	-1.890109741
1.00	0.040731580	0.040152531	1.903424878	-1.902845829
1.25	0.040662805	0.040633622	1.902632496	-1.902603313
1.50	0.040513523	0.041213092	1.904054797	-1.904754366
1.75	0.040379096	0.041971513	1.909801523	-1.911393940
2.00	0.040279541	0.042925472	1.920117102	-1.922763033
2.50	0.039918668	0.045426180	1.952681430	-1.958188942
3.00	0.038600757	0.049359270	2.010657393	-2.021415906
3.50	0.035598847	0.056190293	2.114518969	-2.135110416
4.00	0.029528692	0.066722695	2.268701243	-2.305895245
4.50	0.020202863	0.078339033	2.431939645	-2.490075816
5.00	0.009356754	0.088036027	2.569436267	-2.648115541
5.50	-0.001705350	0.095537211	2.680785248	-2.778027809
6.00	-0.012291662	0.101240872	2.770622641	-2.884155174
7.00	-0.031261982	0.108837336	2.902244138	-3.042343457
8.00	-0.046601898	0.113691745	2.995786097	-3.156079740
9.00	-0.058736386	0.116964116	3.061070602	-3.236771105
10.0	-0.068501668	0.118900578	3.100870767	-3.288273013

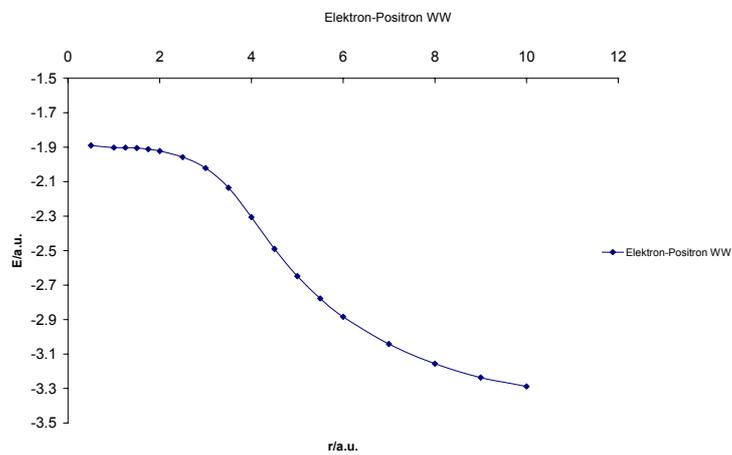
Tab.4.3.1-4



**Abb.4.3.1-5.a**



**Abb.4.3.1-5.b**



**Abb.4.3.1-5.c**

Wie man (**Abb.4.3.1-5.a**) entnehmen kann, bleibt die Orbitalenergie des Positrons bis ca  $r=3.00$  a.u. in etwa konstant, nimmt danach stark ab und nähert sich einem konstanten Wert. Das umgekehrte Verhalten weist die kinetische Energie auf. Diese ist bis ca.  $r=2.50$  a.u. konstant, nimmt dann aber stark zu und nähert sich ebenfalls einem konstanten Wert. Das gleiche Bild zeigen auch die Kern-Positron sowie die Positron-Elektron Wechselwirkung.

Erstere ist bis ca.  $r=2.50$  a.u. konstant und nimmt dann stark zu, während zweiter ab ca.  $r=2.50$  a.u. stark abnimmt, der Absolutwert also grösser wird.

(Abb.4.3.1-5.d) zeigt die Abhängigkeit der Orbitalenergien von den Dipolmomenten bei unterschiedlichen internuklearen Abständen.

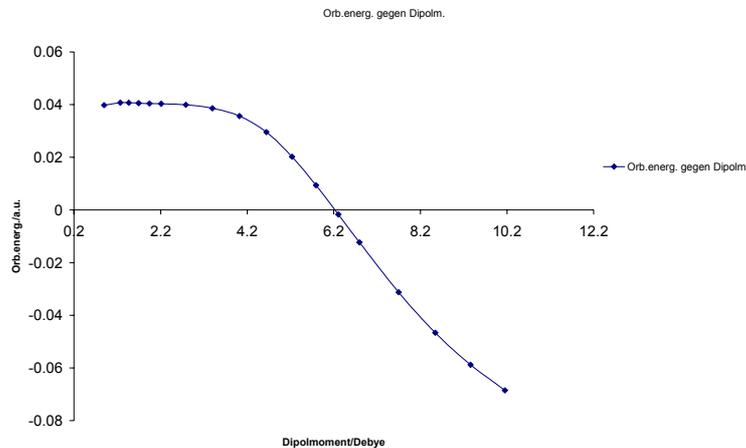


Abb.4.3.1-5.d

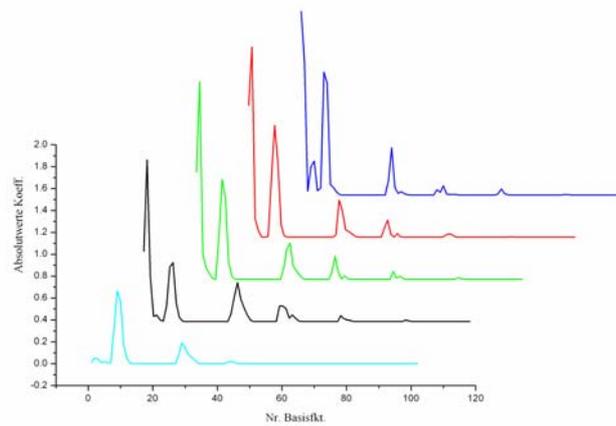
Bis ca. 4.0 Debye sind die Orbitalenergien konstant und nehmen dann beinahe linear ab. Bei ca. 6.2 Debye werden die Orbitalenergien negativ.

Betrachtet man (Abb.4.3.1-6), sieht man, dass bei internuklearen Abständen um den Wert minimaler Energie ( $r=1.6546$  a.u.), die Positronenwelle die grössten Koeffizienten auf den 1- und 2s-Orbitalen des Wasserstoffs sowie auf den 2- und 3s-Orbitalen des Fluors hat (blaue, rote, grüne und schwarze Linie). Ebenfalls einen hohen Koeffizienten weisen die 2- und 3p<sub>z</sub>-Orbitale des Fluors auf. Bei grossen internuklearen Abständen konzentriert sich die Positronenwelle praktisch vollständig auf die 2-, 3- und 4s-Orbitale des Fluors.

Durch die Konzentration der Positronenwelle auf das Fluoratom bei grossen internuklearen Abständen, befindet sich das Positron in unmittelbarer Nähe eines Kerns mit hoher positiver Ladung. Da es sich bei geringeren internuklearen Abständen vorwiegend über das ganze Molekül verteilen kann, sind auch die Kern-Positron Wechselwirkungen kleiner.

Im Gegensatz dazu befindet es sich bei grossen internuklearen Abständen in relativ unausgedehnten Orbitalen und hat somit eine nicht vernachlässigbare Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe beim Kern. Somit nimmt einerseits die abstossende Coulombwechselwirkung, andererseits die kinetische Energie zu.

Dass die Positron-Elektron Wechselwirkung ebenfalls zunimmt (stärker negativ wird), ist darauf zurückzuführen, dass sich das Positron mit zunehmender Konzentration auf dem Fluor, und es eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Orbitalen besitzt, welche von Elektronen besetzt sind, eine grössere Elektronendichte verspürt.



*Abb.4.3.1-6*

(*Tab.4.3.1-4*) kann man entnehmen, dass ab  $r=5.50$  a.u. eine negative Orbitalenergie auftritt, da dies jedoch etwa 3.5 mal dem Gleichgewichtsabstand entspricht, dürften diese Werte wohl nicht mehr für bare Münze genommen werden, da die SCF-Methode zu falschen Dissoziationen führt.

(*Abb.4.3.1-5.d*) zeigt zwar, dass mit steigendem Dipolmoment die Orbitalenergie abnimmt, ein offensichtlicher Zusammenhang ist jedoch nicht feststellbar.

### 4.3.2 H<sub>2</sub>O

Das Molekül H<sub>2</sub>O eignet sich zur Berechnung deshalb, weil man bei fixem O-H Abstand die Orbitalenergie eines Positrons in Abhängigkeit des Bindungswinkels und somit des Dipolmomentes untersuchen kann.

Für die Berechnungen wurde eine reduzierte Widmark-Roos Triplett-Zeta<sup>53</sup> Basis verwendet. Für das Sauerstoffatom wurden 5 s-, 4 p-, 3 d- und 2 f-Funktionen, für die beiden Wasserstoffatome 4 s-, 3 p- und 2 d-Funktionen verwendet.

(Tab.4.3.2-1) zeigt die Energien des un- und des positronierten Moleküls sowie die Energiedifferenz. Hierbei ist mit  $\varphi$  der Bindungswinkel gemeint.

$\varphi$ /Grad	$E$ -SCF/a.u.	$E$ -SCFp/a.u.	$\Delta E$ /a.u.
20	-75.45839848	-75.41427807	-0.044120408
30	-75.78313811	-75.73941769	-0.043720420
45	-75.93662149	-75.89370686	-0.042914633
60	-76.00064732	-75.95859626	-0.042051056
75	-76.03866600	-75.99749001	-0.041175993
90	-76.05999692	-76.01978928	-0.040207638
100	-76.06612055	-76.02656878	-0.039551769
105	-76.06699474	-76.02775963	-0.039235113
110	-76.06654265	-76.02760832	-0.038934324
120	-76.06213718	-76.02372867	-0.038408517
135	-76.04898317	-76.01111294	-0.037870233
150	-76.03244563	-75.99485379	-0.037591843
165	-76.01860149	-75.98111225	-0.037489236
180	-76.01316610	-75.97569082	-0.037475274
$\varphi_{min}$ /Grad	106.0	107.0	
$E_{min}$ /a.u.	-76.0670	-76.0278	

Tab.4.3.2-1

Der berechnete Bindungswinkel von 106.0° des unpositronierten Moleküls ist gegenüber dem experimentellen Bindungswinkel<sup>55</sup> von 105.2° um ca. 0.9 % zu gross. Literaturangaben für das positronierte Molekül wurden nicht gefunden. Die prozentuale Vergrößerung liegt bei ca. 0.9 % und liegt somit im Bereich des glaubwürdigen.

Wie man aus (Tab.4.3.2-1) entnehmen kann, liegt die Energie des unpositronierten Moleküls stets unter derjenigen des positronierten. H<sub>2</sub>O ist somit nicht in der Lage ein Positron zu binden unabhängig vom Bindungswinkel.

In (Abb.4.3.2-1) sind die Resultate nochmals graphisch dargestellt. Die auftretende Delle bei ca. 40° ist auf die Splineroutine zurückzuführen und hat keine physikalische Bedeutung. In

(Tab.4.3.2-2) sind die Orbitalenergien, die kinetische Energie des Positrons, die Kern-Positron sowie die Elektron-Positron Wechselwirkung tabelliert.

In (Abb.4.3.2-2.a-c) sind diese zusätzlich graphisch dargestellt und in (Abb.4.3.2-1.d) die Abhängigkeit der Orbitalenergie vom Dipolmoment.

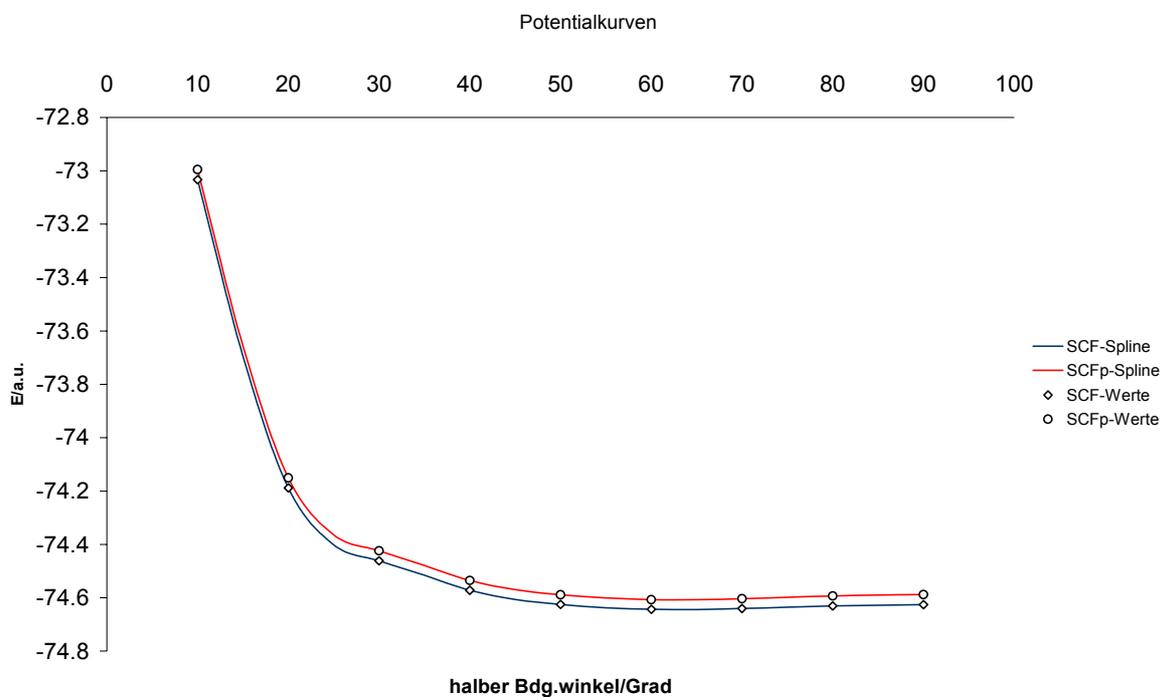
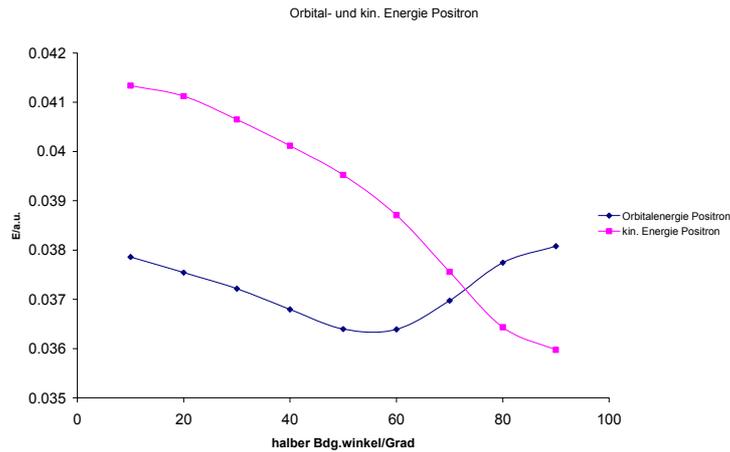


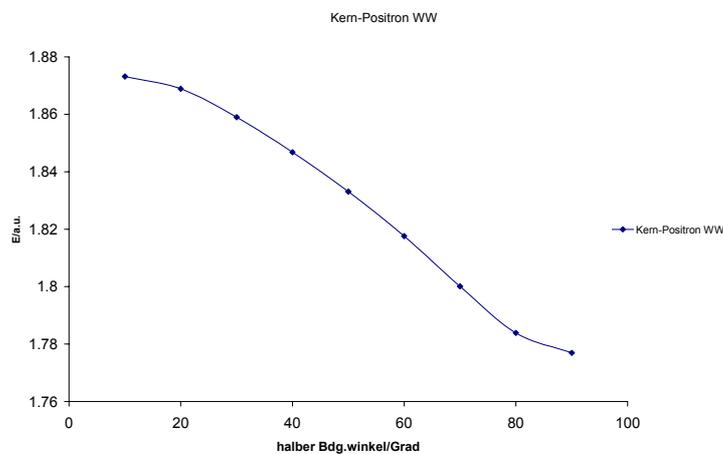
Abb.4.3.2-1

$\varphi$ /Grad	Orbitalenergie/a.u.	kin. Energie/a.u.	Kern-Pos. WW/a.u.	Pos.-El. WW/a.u.
20	0.044080234	0.041867026	1.841255650	-1.83904244
30	0.043649565	0.042659130	1.857860661	-1.85687023
45	0.042798798	0.043038581	1.865412068	-1.86565185
60	0.041925160	0.042501857	1.855509007	-1.85608570
75	0.041055030	0.041670242	1.841578891	-1.84219410
90	0.040091576	0.040822068	1.828725831	-1.82945632
100	0.039436852	0.040301295	1.821403938	-1.82226838
105	0.039121244	0.040049505	1.817959279	-1.81888754
110	0.038822275	0.039796420	1.814525648	-1.81549979
120	0.038304360	0.039263093	1.807309774	-1.80826851
135	0.037788686	0.038371260	1.795079038	-1.79566161
150	0.037536122	0.037493565	1.782576361	-1.78253380
165	0.037455800	0.036837239	1.772871989	-1.77225343
180	0.037448817	0.036592517	1.769238106	-1.76838181

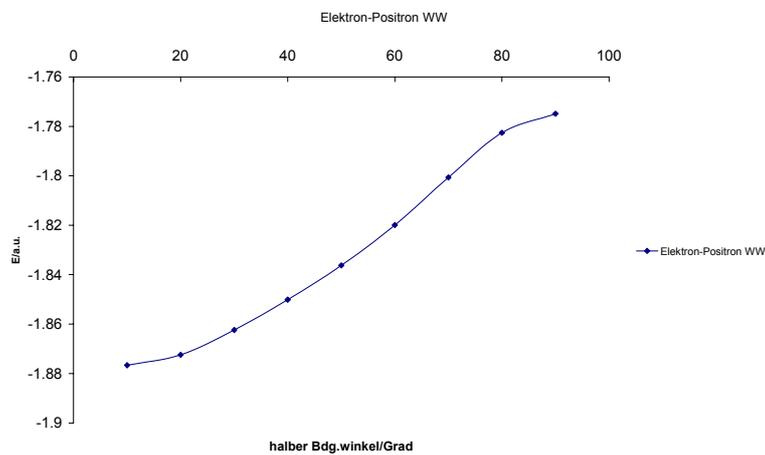
Tab.4.3.2-2



**Abb.4.3.2-2.a**



**Abb.4.3.2-2.b**

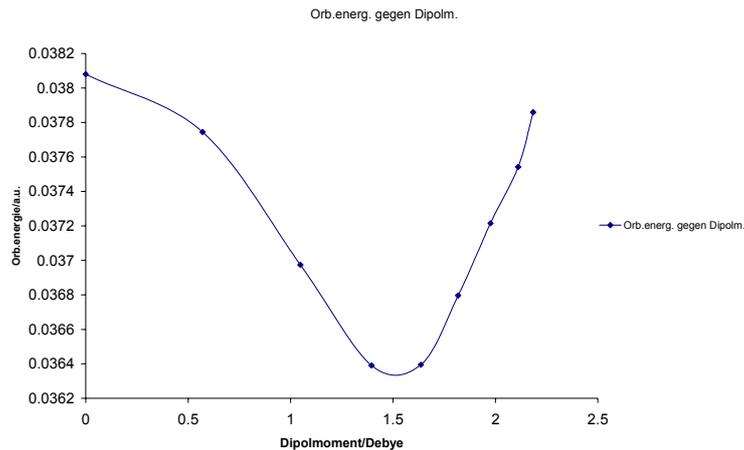


**Abb.4.3.2-2.c**

Wie man aus (**Abb.4.3.2-2.a**) entnehmen kann, nimmt die Orbitalenergie des Positrons mit grösser werdendem Bindungswinkel zunehmend ab. Gegen  $180^\circ$  hin flacht die Abnahme wieder ab. Die kinetische Energie nimmt ebenfalls stetig ab und flacht gegen  $180^\circ$  wieder ab, hat jedoch bei ca.  $40^\circ$  ein Maximum. Diese Abflachung der Orbital- sowie der kinetischen Energie entsteht dadurch, dass bei  $180^\circ$  eine Symmetrienumkehr vorliegt.

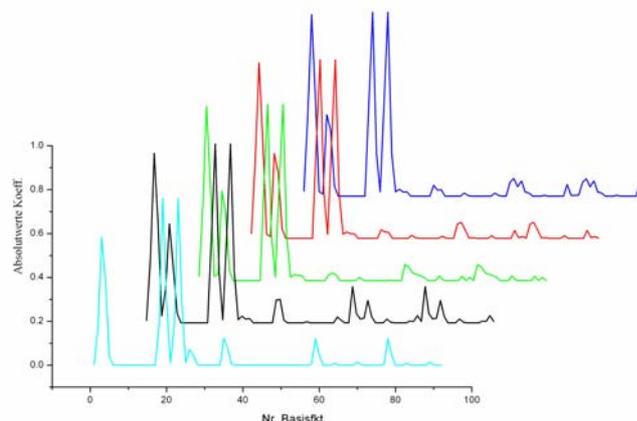
In (*Abb.4.3.2-2.b*) sieht man, wie die Kern-Positron Wechselwirkung, ähnlich der kinetischen Energie, stetig abnimmt um letztlich gegen  $180^\circ$  hin abzuflachen. Ebenso nimmt die Elektron-Positron Wechselwirkung stetig ab und flacht ebenfalls gegen  $180^\circ$  hin ab, wie man aus (*Abb.4.3.2-2.c*) ersehen kann.

(*Abb.4.3.2-2.d*) zeigt zusätzlich die Abhängigkeit der Orbitalenergien des Positrons vom Dipolmoment. Wie man sieht, nimmt die Orbitalenergie mit wachsendem Dipolmoment stark zu, wobei ein kleine Dipolmomente einem grossen Bindungswinkel entsprechen.



*Abb.4.3.2-2.d*

Betrachtet man (*Abb.4.3.2-3*), sieht man, dass die 2- und 3s-Orbitale des Sauerstoffs über einen weiten Winkelbereich praktisch einen unveränderten Koeffizienten aufweisen, während die 1s-Orbitale der beiden Wasserstoffatome an Bedeutung verlieren und dafür die Koeffizienten der 3s-Orbitale zunehmen während die der 2s-Orbitale leicht abnehmen. Ebenso nehmen die Koeffizienten der 2- und  $3p_x$ -Orbitale des Sauerstoffs bis zu ca.  $120^\circ$  zu und danach wieder ab.



*Abb.4.3.2-3*

Letzterer Effekt ist auf die Geometrieänderung zurückzuführen. Dadurch, dass die Koeffizienten der 2-, bzw. der 3s-Orbitale der Wasserstoffatome gegenüber den 1s-Orbitalen

an Bedeutung gewinnen, kann die Abnahmen der kinetischen Energie erklärt werden, da diese in Orbitalen mit geringerem Exponenten kleiner ist.

Dass die Kern-Positron Wechselwirkung zurückgeht, liegt an dem grösser werdendem Volumen, welches das Molekül mit steigendem Bindungswinkel einnimmt. Zudem wird der durchschnittliche Kern-Positron Abstand grösser, wenn die Koeffizienten der 2- und 3s-Orbitale zunehmen.

Die Abnahme der Elektron-Positron Wechselwirkung liegt einerseits ebenfalls an der oben erwähnten Koeffizientenzunahme, andererseits wird die Elektronendichte mit grösser werdendem Bindungswinkel geringer und somit die anziehende Coulombwechselwirkung geringer.

### 4.3.3 LiH und LiF

Die beiden Moleküle wurden ausgewählt, da für positroniertes LiH Literaturangaben bestehen und somit ein Vergleich der Resultate durchgeführt werden kann. Darüber hinaus verfügen beide Moleküle über ein hohes Dipolmoment, experimentell<sup>52</sup> 5.880 Debye für LiH und 6.330 Debye für LiF.

Für die Berechnungen wurde eine reduzierte Widmark-Roos Triple-Zeta<sup>53</sup> Basis verwendet. Bei beiden Molekülen wurden 5 s-, 4 p-, 3 d- und 2 f-Funktionen für das Lithiumatom, sowie 5 s-, 4 p-, 3 d- und 2 f-Funktionen für das Fluoratom, respektive 4 s-, 3 p- und 2 d-Funktionen für das Wasserstoffatom verwendet.

In (Tab.4.3.3-1) sind die Energien des un- und des positronierten Moleküls LiH, sowie die Energiedifferenzen tabelliert.

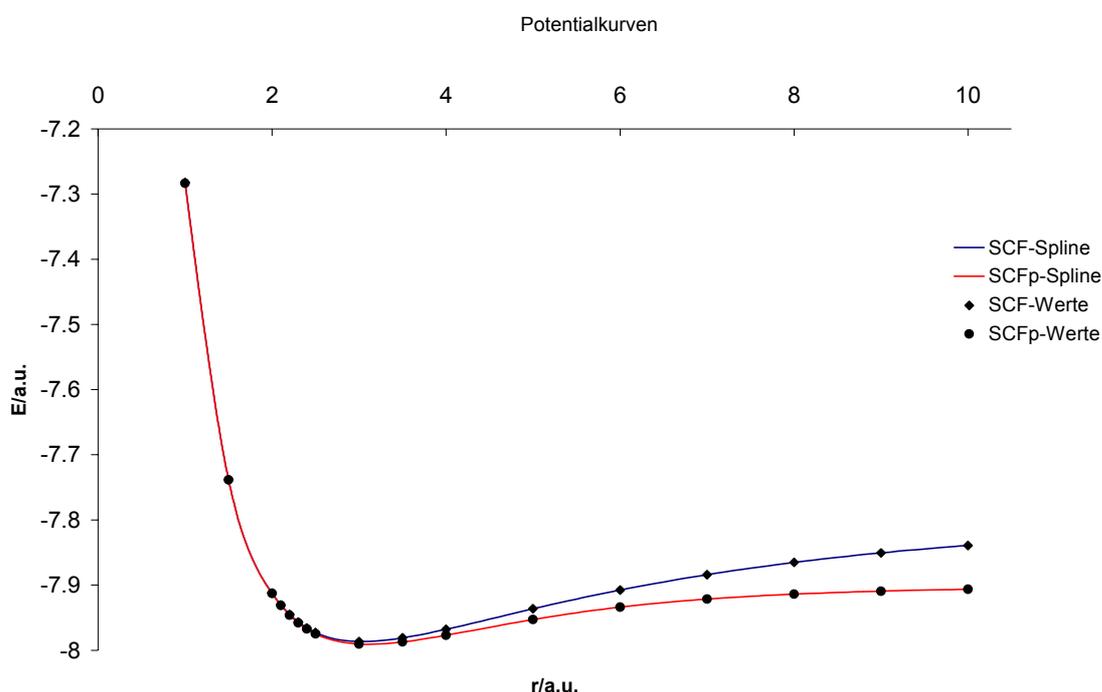
<i>r/a.u.</i>	<i>E-SCF/a.u.</i>	<i>E-SCF<sub>p</sub>/a.u.</i>	$\Delta E$ /a.u.
1.00	-7.282328187	-7.283511192	0.001183005
1.50	-7.738273669	-7.738477049	0.000203380
2.00	-7.912126118	-7.912749892	0.000623774
2.10	-7.930295166	-7.931132004	0.000836838
2.20	-7.944900987	-7.945983589	0.001082602
2.30	-7.956520538	-7.957878444	0.001357906
2.40	-7.965636632	-7.967296566	0.001659934
2.50	-7.972653663	-7.974639848	0.001986185
3.00	-7.986384494	-7.990300670	0.003916176
3.50	-7.980837130	-7.987121152	0.006284022
4.00	-7.967682100	-7.976818152	0.009136052
5.00	-7.936233678	-7.952720585	0.016486907
6.00	-7.907472298	-7.933665508	0.026193211
7.00	-7.883876428	-7.921359590	0.037483161
8.00	-7.865142658	-7.913825347	0.048682689
9.00	-7.850449928	-7.909162843	0.058712916
10.0	-7.838962368	-7.906214180	0.067251812
<i>r<sub>min</sub>/a.u.</i>	3.0352	3.1085	
<i>E<sub>min</sub>/a.u.</i>	-7.9864	-7.9907	

Tab.4.3.3-1

Der berechnete internukleare Abstand bei minimaler Energie von  $r=3.0352$  a.u. stimmt mit dem experimentellen Abstand<sup>54</sup> von  $r=3.0170$  a.u. auf ca. 0.6 % überein. Der für das positronierte Molekül berechnete internukleare Abstand von  $r=3.1085$  a.u. stimmt mit dem von  $r=3.165$ <sup>56</sup> auf ca. 1.8 % genau überein. Die mit QMC durchgeführten Berechnungen von<sup>57</sup> führten zu einem Gleichgewichtsabstand von  $r=3.458$  a.u. bei einer Energie von -8.1072 a.u.. Hierbei wurde jedoch für das Positron eine eigene Basis verwendet.

Wie man aus (*Tab.4.3.3-1*) entnehmen kann, sind die Energien des positronierten Moleküls jeweils tiefer als die des unpositronierten, was sich in einer positiven Energiedifferenz niederschlägt. Dies bedeutet also, dass das Molekül LiH in der Lage ist ein Positron zu binden und ein stabiles System zu bilden. In (*Abb.4.3.3-1*) sind die Resultate zusätzlich graphisch dargestellt.

In (*Tab.4.3.3-2*) sind die Orbitalenergien, die kinetischen Energien, die Kern-Positron sowie die Elektron-Positron Wechselwirkungen tabelliert und in (*Abb.4.3.3-2.a-c*) zusätzlich graphisch dargestellt. (*Abb.4.3.3-2.d*) zeigt zudem die Abhängigkeit der Orbitalenergie vom Dipolmoment.



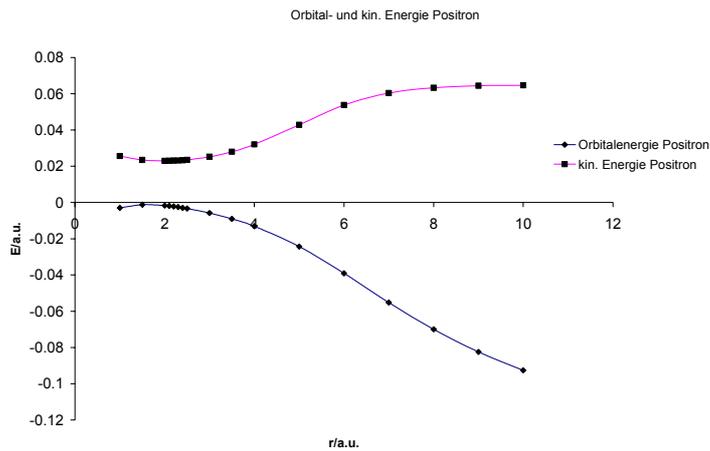
*Abb.4.3.3-1*

Wie man in (*Abb.4.3.3-2.a*) sieht, geht die Orbitalenergie des Positrons anfänglich bei ca.  $r=2.00$  a.u. durch ein Maximum um danach stetig abzunehmen. Gegen grosse internukleare Abstände flacht die Abnahme ein wenig ab. Ein ähnliches, aber umgekehrtes Verhalten zeigt die kinetische Energie, welche ebenfalls bei ca.  $r=2.00$  a.u. durch ein Minimum geht und bei ca.  $r=8.00$  a.u. einen konstanten Wert annimmt.

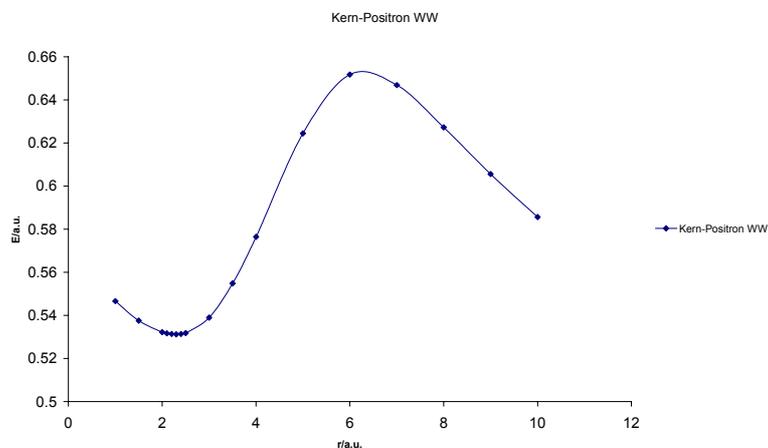
(*Abb.4.3.3-2.b*) und (*Abb.4.3.3-2.c*) zeigen das Verhalten der Kern-Positron, respektive der Elektron-Positron Wechselwirkung. Während erstere bei ca.  $r=2.30$  a.u. durch ein Minimum geht und anschliessend bei ca.  $r=6.00$  a.u. durch ein Maximum, weist zweitere bei ca.  $r=2.10$  ein Maximum auf und geht bei ca.  $r=7.00$  durch ein Minimum. Bezüglich der Absolutwerte der Wechselwirkungen bedeutet dies, dass beide den gleichen Verlauf aufweisen.

<i>r/a.u.</i>	<i>Orbitalenergie/a.u.</i>	<i>kin. Energie/a.u.</i>	<i>Kern-Pos. WW/a.u.</i>	<i>Pos.-El. WW/a.u.</i>
1.00	-0.002932478	0.025599712	0.546619956	-0.575152145
1.50	-0.001199071	0.023405556	0.537545261	-0.562149887
2.00	-0.001666140	0.022956108	0.532237607	-0.556859856
2.10	-0.001921541	0.022993188	0.531704593	-0.556619322
2.20	-0.002218578	0.023066034	0.531361760	-0.556646372
2.30	-0.002554021	0.023175861	0.531238376	-0.556968257
2.40	-0.002925197	0.023324637	0.531367596	-0.557617430
2.50	-0.003329875	0.023514577	0.531782122	-0.558626574
3.00	-0.005806064	0.025153152	0.538979521	-0.569938737
3.50	-0.009026319	0.028015702	0.554800156	-0.591842177
4.00	-0.013109876	0.032024410	0.576455763	-0.621590050
5.00	-0.024288863	0.042855785	0.624434743	-0.691579391
6.00	-0.039093009	0.053738688	0.651768983	-0.744600679
7.00	-0.055150475	0.060321437	0.646869523	-0.762341436
8.00	-0.069958370	0.063276106	0.627262106	-0.760496583
9.00	-0.082432991	0.064389522	0.605605709	-0.752428222
10.0	-0.092541309	0.064667096	0.585650363	-0.742858768

*Tab.4.3.3-2*



*Abb.4.3.3-2.a*



*Abb.4.3.3-2.b*

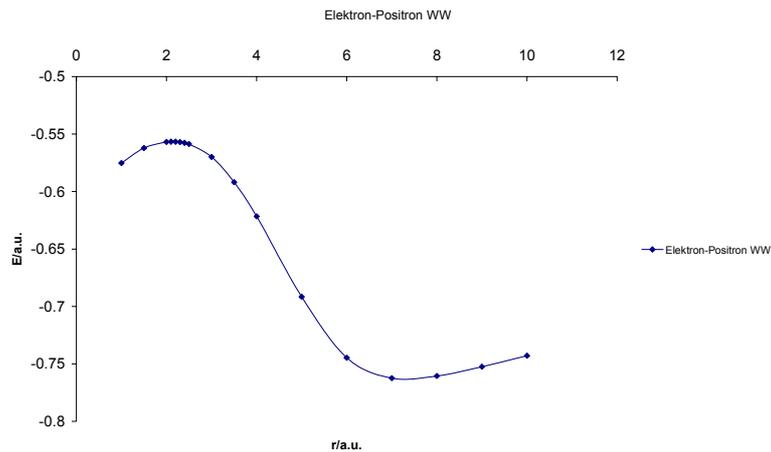


Abb.4.3.3-2.c

(Abb.4.3.3-2.d) zeigt zusätzlich den Verlauf der Orbitalenergie in Abhängigkeit des Dipolmomentes. Die Orbitalenergie verläuft beinahe linear mit wachsendem Dipolmoment.

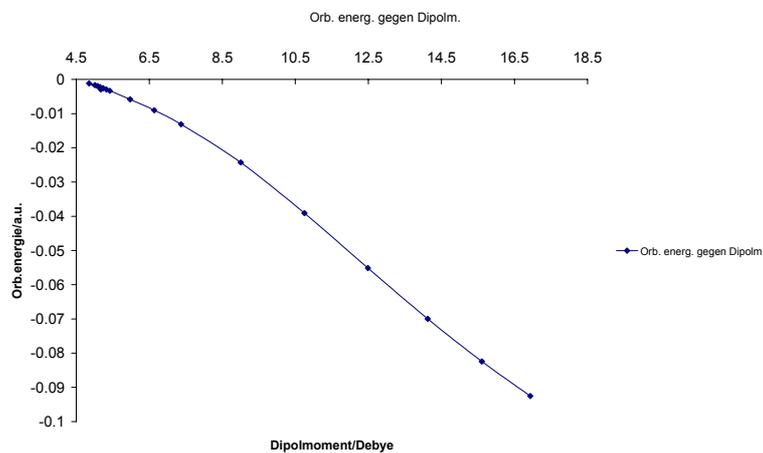
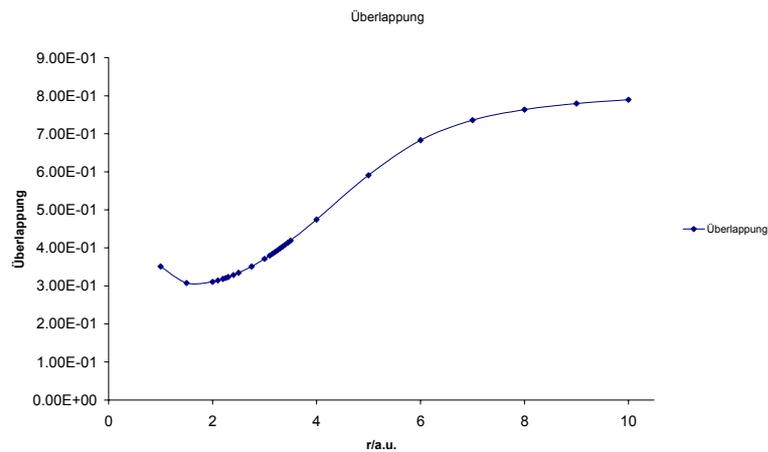


Abb.3.3-2.d

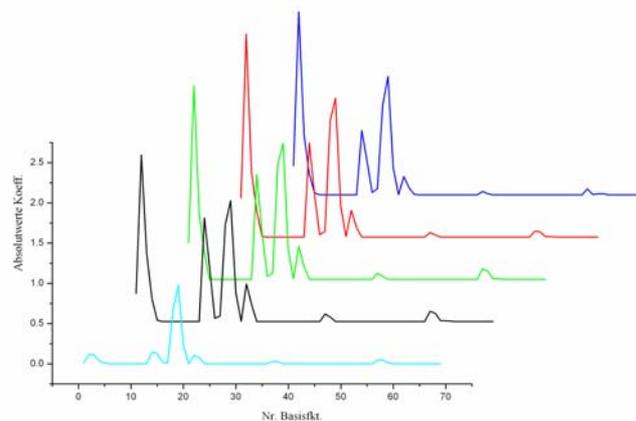
Der Verlauf der Kern-Positronen Wechselwirkung lässt sich so erklären, dass bei ca.  $r=2.00$  a.u. das Positron die grössten Koeffizienten auf den  $2s$  und  $2p_z$ -Orbitalen des Lithium sowie dem  $2s$ -Orbital des Wasserstoffatoms hat. Dies sind Funktionen, welche keine grosse Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe haben. Der Anstieg zwischen  $r=2.00$  a.u. und  $r=6.00$  a.u. lässt sich dadurch erklären, dass der Koeffizient des  $1s$ -Orbital des Wasserstoffatoms prozentual gegenüber dem des  $2s$ -Wasserstofforbitals zunimmt, während der Koeffizient der  $2s$ ,  $3s$  und  $2p_z$ -Orbitale des Lithiums abnimmt. Bei internuklearen Abständen grösser als ca.  $r=7.00$  nimmt der prozentuale Anteil jedoch wieder ab.

Die Elektron-Positron Wechselwirkung ist hauptsächlich von der energetisch zweittiefsten Lösung des elektronischen Hamiltonoperators bestimmt. Während die energetisch tiefste Lösung bei Variation des internuklearen Abstandes praktisch unverändert das  $1s$ -Orbital des Lithium darstellt, ändert zweitens ihren Charakter. Bei einem internuklearen Abstand von  $r=2.00$  a.u. entspricht diese der Bindung zwischen dem Lithium und dem Wasserstoff.

Die grössten Koeffizienten weist diese auf den 2s und 2p<sub>z</sub>-Orbitalen des Lithium, sowie auf dem 1s des Wasserstoffs. Mit zunehmendem internuklearem Abstand vergrössert sich der Koeffizient des 1s-Orbitals des Wasserstoffs, während diejenigen der 2s und 2p<sub>z</sub> abnehmen. Bei ca.  $r=7.00$  a.u. hat man es faktisch mit einem 1s-Wasserstofforbital zu tun. Durch diese Lokalisierung wächst mit zunehmendem internuklearem Abstand die Überlappung des Positronenorbitals mit dem energetisch zweittiefsten Lösungsortbital und somit die Elektron-Positron Wechselwirkung. (*Abb.4.3.3-3*) zeigt die Überlappung in Abhängigkeit des internuklearen Abstands.



*Abb.4.3.3-3*



*Abb.4.3.3-4*

(*Abb.4.3.3-4*) zeigt zusätzlich den Verlauf der Koeffizienten des Positronenorbitals. Hierbei sieht man hauptsächlich, wie sich das Positron bei kleinen und mittleren internuklearen Abständen über das ganze Molekül verteilt, während bei grossen Abständen eine Lokalisierung in das 1s und 2s-Orbital des Wasserstoffatoms vorliegt.

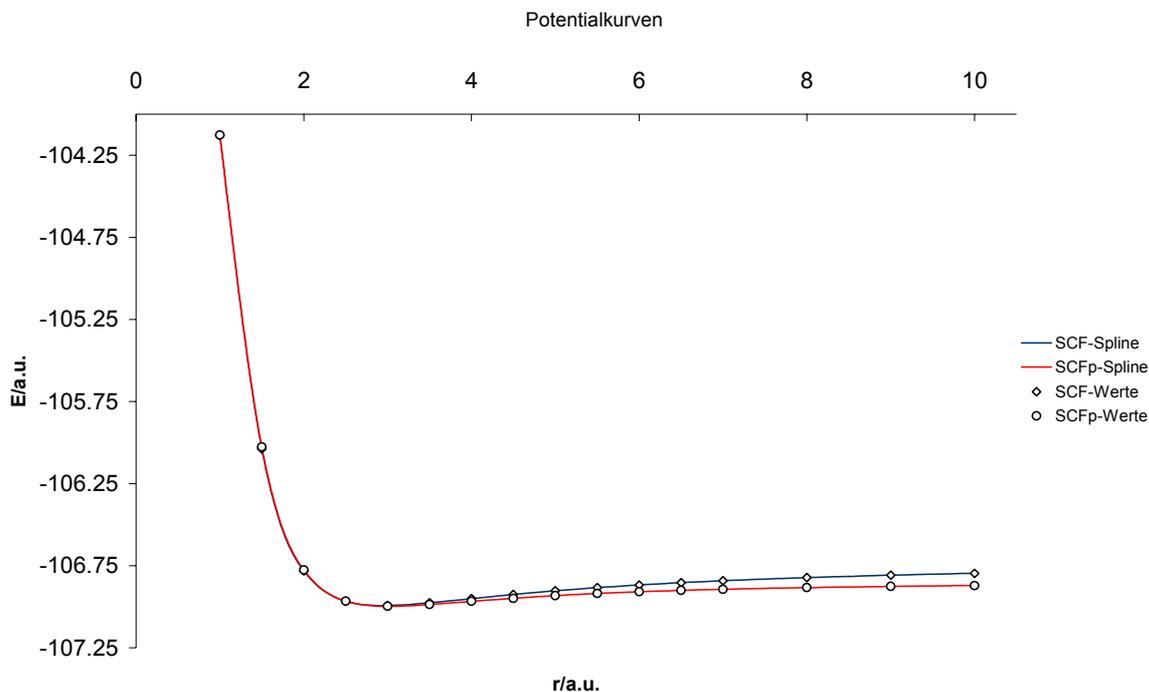
In (*Tab.3.3-3*) sind die Energien des un- und des positronierten Moleküls LiF sowie die Energiedifferenz tabelliert.

<i>r/a.u.</i>	<i>E-SCF/a.u.</i>	<i>E-SCF<sub>p</sub>/a.u.</i>	$\Delta E/a.u.$
1.50	-106.0377334	-106.0263338	-0.011399585
2.00	-106.7812956	-106.7757012	-0.005594395
2.50	-106.9662329	-106.9655772	-0.000655690
3.00	-106.9919472	-106.9967387	0.004791523
3.50	-106.9754597	-106.9861523	0.010692587
4.00	-106.9499816	-106.9668823	0.016900736
4.50	-106.9248303	-106.9480669	0.023236586
5.00	-106.9024683	-106.9320085	0.029540178
5.50	-106.8832576	-106.9189293	0.035671751
6.00	-106.8669228	-106.9084473	0.041524521
6.50	-106.8530375	-106.9000738	0.047036382
7.00	-106.8411798	-106.8933528	0.052173022
8.00	-106.8221358	-106.8833233	0.061187457
9.00	-106.8075758	-106.8759865	0.068410732
10.0	-106.7960895	-106.8702433	0.074153721
<i>r<sub>min</sub>/a.u.</i>	2.9189	2.9984	
<i>E<sub>min</sub>/a.u.</i>	-106.9925	-106.9967	

*Tab.4.3.3-3*

Der berechnete internukleare Abstand bei minimaler Energie von  $r=2.9189$  a.u. stimmt mit dem experimentellen Abstand<sup>54</sup> von  $r=2.9565$  a.u. auf ca. 1.3 % genau überein. Der internukleare Abstand des positronierten Moleküls mit  $r=2.9984$  a.u. ist um ca. 2.7 % verlängert und liegt somit in der gleichen Größenordnung wie LiH. Literaturangaben für das positronierte LiF wurden nicht gefunden.

Wie man (*Tab.4.3.3-3*) entnehmen kann, sind ab einem internuklearen Abstand von  $r=3.00$  a.u. die Energien des positronierten Moleküls tiefer als die des unpositronierten. Somit kann also auch LiF bereits um den Gleichgewichtsabstand ein Positron binden. Im Vergleich zu LiH ist LiF zwar erst ab einem internuklearen Abstand von ca.  $r=3.00$  a.u. in der Lage ein Positron zu binden, dafür sind jedoch die Energieunterschiede zwischen positroniertem und unpositroniertem LiF höher. In (*Abb.4.3.3-5*) sind die Energien zusätzlich graphisch dargestellt.



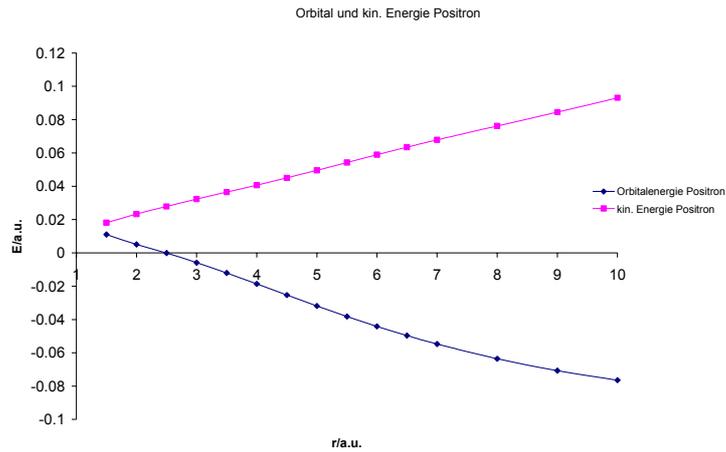
**Abb.4.3.3-5**

<i>r in a.u.</i>	<i>Orbitalenergie/a.u.</i>	<i>kin. Energie/a.u.</i>	<i>Kern-Pos. WW/a.u.</i>	<i>Pos.-El. WW/a.u.</i>
1.50	0.011039957	0.018138111	1.562507183	-1.569605337
2.00	0.005115360	0.023325909	1.735496415	-1.753706964
2.50	-8.93489E-05	0.027837087	1.871670990	-1.899597425
3.00	-0.005854056	0.032295776	1.998546633	-2.036696464
3.50	-0.012092970	0.036503754	2.113646831	-2.162243555
4.00	-0.018648511	0.040640016	2.22348570	-2.281637096
4.50	-0.025310439	0.045013891	2.332035411	-2.402359740
5.00	-0.031877466	0.049598619	2.440989499	-2.522465584
5.50	-0.038181067	0.054272382	2.545245093	-2.637698542
6.00	-0.044112032	0.058935310	2.641995412	-2.745042754
6.50	-0.049625223	0.063493942	2.729303345	-2.842422509
7.00	-0.054712765	0.067872419	2.806180207	-2.928765390
8.00	-0.063581117	0.076167455	2.932948195	-3.072696766
9.00	-0.070709061	0.084508206	3.038567244	-3.193784511
10.0	-0.076460659	0.093125694	3.130095275	-3.299681627

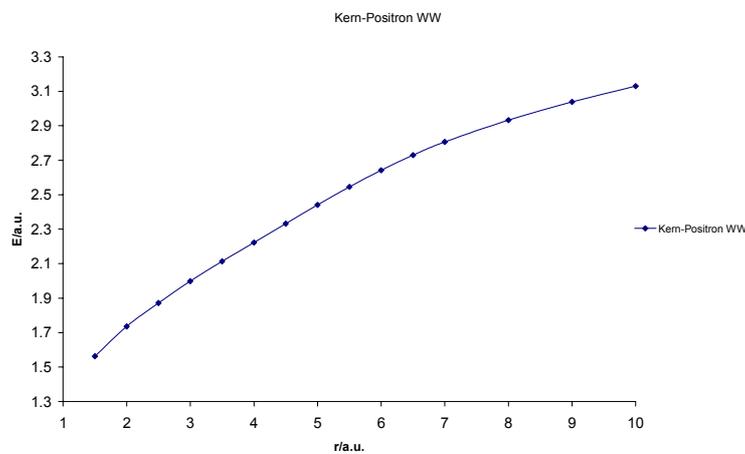
**Tab.4.3.3-4**

In (Tab.4.3.3-4) sind die Orbitalenergie, die kinetische Energie sowie die Kern-Positron und Elektron-Positron Wechselwirkung tabelliert.

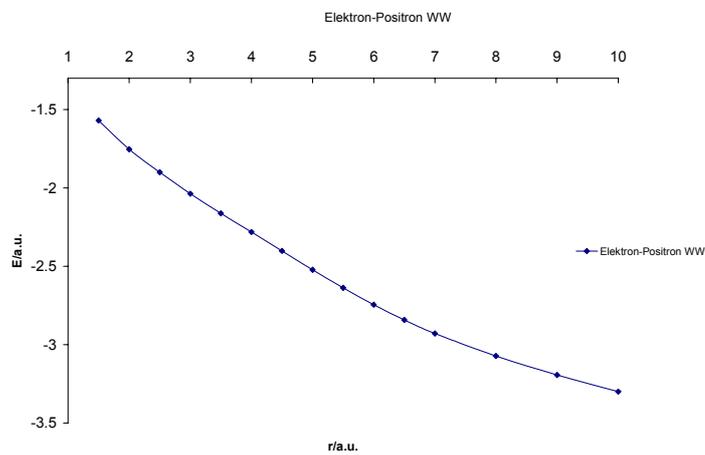
In (Abb.4.3.3-6.a-c) sind diese graphisch dargestellt und in (Abb.4.3.3-6.d) zusätzlich die Abhängigkeit der Orbitalenergie vom Dipolmoment.



**Abb.4.3.3-6.a**



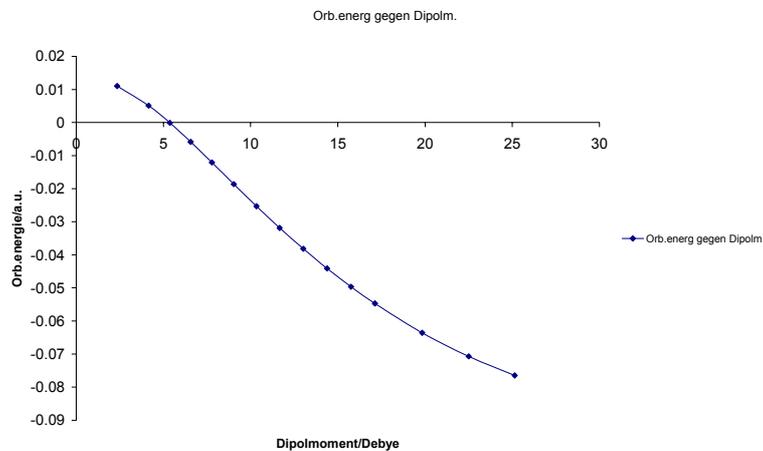
**Abb.4.3.3-6.b**



**Abb.4.3.3-6.c**

Wie man aus (**Abb.4.3.3-6.a**) entnehmen kann, nimmt die Orbitalenergie stetig ab, wobei gegen grosse internukleare Abstände eine Abflachung der Abnahme bemerkbar wird. Die kinetische Energie dagegen nimmt praktisch linear zu und eine Abflachung ist nicht ersichtlich.

Die Kern-Positron und die Elektron-Positron Wechselwirkung zeigen, wie man aus (*Abb.4.3.3-6.b und c*) sieht, das gleiche Verhalten. Beide nehmen zu, wobei die Zunahme gegen grosse internukleare Abstände hin abflacht.



*Abb.4.3.3-6.d*

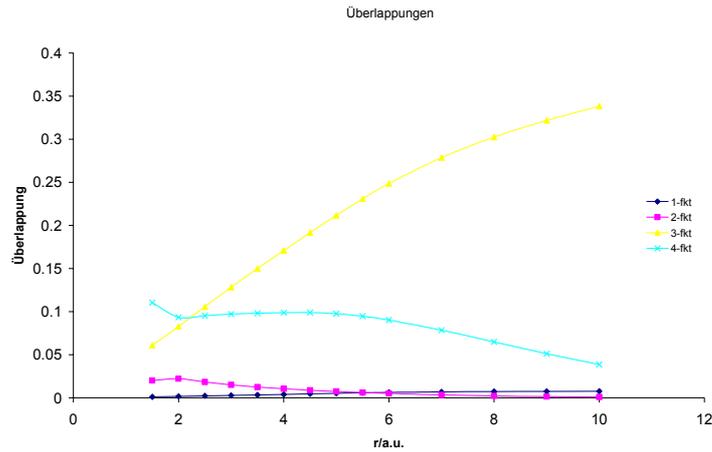
(*Abb.4.3.3-6.d*) zeigt ebenfalls, wie die Orbitalenergie mit wachsendem Dipolmoment abnimmt und mit zunehmendem internuklearem Abstand die Abnahme abflacht.

Der kontinuierliche Anstieg der kinetischen Energie kann darauf zurückgeführt werden, dass der Koeffizient des 3s-Orbitals des Fluoratoms über die internuklearen Abstände hinweg stetig zunimmt, während die anfänglich auf den 3s und 3p<sub>z</sub>-Orbitalen grössten Koeffizienten abnehmen. Dadurch nimmt andererseits auch die Kern-Positron Wechselwirkung zu, da das Positron in einem Orbital lokalisiert wird. Da die Wellenfunktion des Positrons zusehends an p-Charakter einbüsst, auf der anderen Seite an s-Charakter hinzugewinnt, steigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe und somit die Kern-Positron Wechselwirkung.

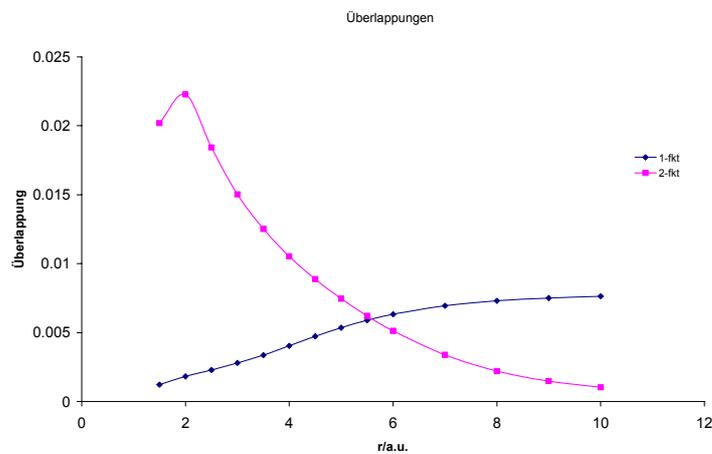
Ebenfalls nimmt die Elektron-Positron Wechselwirkung zu, da sich das Positron mit zunehmendem internuklearem Abstand auf dem Fluoratom lokalisiert und somit auf einen Bereich höherer Elektronendichte beschränkt wird.

In (*Abb.4.3.3-7.a*) sind die Überlappungen der Positronenwelle mit den 4 tiefsten Lösungen des Elektronischen Hamiltonoperators gezeigt. Die erste Funktion entspricht dabei hauptsächlich dem 1s-Orbital des Fluors, die zweit dem 1s-Orbital des Lithiums, die dritte dem 2s-Orbital des Fluors und die vierte dem 2p<sub>z</sub>-Orbital des Fluors mit Beimischung des 1s-Orbitals des Lithium.

In (*Abb.4.3.3-7.b*) sind die Überlappungen der Positronenwelle mit der ersten und der zweiten Funktion separat dargestellt, da diese sich um etwa eine Grössenordnung von den beiden anderen unterscheiden.



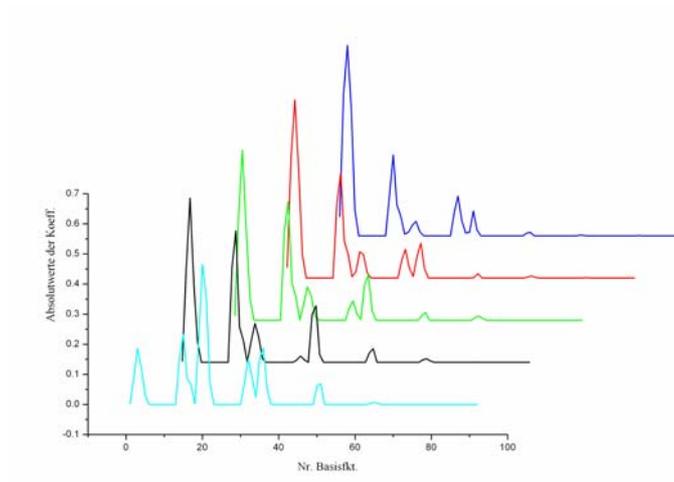
**Abb.4.3.3-7.a**



**Abb.4.3.3-7.b**

Daraus geht hervor, dass die Überlappung mit der dritten Funktion am grössten ist und diese mit zunehmendem internuklearen Abstand vergrössert. Ebenfalls nimmt die Überlappung mit der ersten Funktion zu, jedoch ist diese wesentlich kleiner. Ebenso nehmen die Überlappungen mit der zweiten sowie mit der vierten Funktion ab. Die erste wie die zweite Funktion sind relativ lokalisiert und weisen eine einigermaßen hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe auf. Durch die Kernnähe steigt demnach die Kern-Positron Wechselwirkung. Anders als bei LiH befindet sich das Positron bei grossen internuklearen Abständen auf dem Atom mit der grösseren Kernladung, womit eine Abnahme der Kern-Positron Wechselwirkung nicht zu erwarten ist. Da die erste und die zweite Funktion eine hohe Elektronendichte besitzen, ist die Zunahme der Elektron-Positron Wechselwirkung ebenfalls nicht weiter erstaunlich.

(Abb.4.3.3-8) zeigt die Absolutwerte der Koeffizienten der Positronenwelle. Hierbei sieht man, wie der Koeffizient des 3-s Orbitals des Fluors an Bedeutung zunimmt und schliesslich bei grossen internuklearen Abständen am grössten ist.



*Abb.4.3.3-8*

### 4.3.4 NaCl, NaF, NaH und NaOH

Die in alphabetischer Reihenfolge aufgelisteten Moleküle NaCl bis NaOH wurden ausgewählt, weil sie alle über ein grosses Dipolmoment verfügen und zudem ähnlich aufgebaut sind wie die Moleküle LiH und LiF (Metall plus Nicht-Metall).

Für die Berechnungen wurde jeweils eine reduzierte Widmark-Roos Triple-Zeta<sup>53</sup> Basis verwendet. Dies bedeutet für Na 6 s-, 5 p-, 3 d- und 2 f-, für Cl 6 s-, 5 p-, 3 d- und 2 f-, für F 5 s-, 4 p-, 3 d- und 2 f-, für O 5 s-, 4 p-, 3 d- und 2 f- und für H 4 s-, 3 p- und 2 d-Funktionen.

In (**Tab.4.3.4-1**) sind die Energien für das positronierte und das unpositronierte Molekül NaCl tabelliert.

<i>r/a.u.</i>	<i>E-SCF/a.u.</i>	<i>E-SCF<sub>p</sub>/a.u.</i>	$\Delta E/a.u.$
2.00	-619.8293195	-619.8162129	-0.013106634
2.50	-620.7401146	-620.7374950	-0.002619641
3.00	-621.1922258	-621.1923159	9.01334E-05
3.50	-621.3803315	-621.3819304	0.001598899
4.00	-621.4440036	-621.4479681	0.003964438
4.50	-621.4575300	-621.4644485	0.006918588
5.00	-621.4521037	-621.4623030	0.010199275
5.50	-621.4401642	-621.4537620	0.013597812
6.00	-621.4267041	-621.4437189	0.017014746
6.50	-621.4136727	-621.4340848	0.020412106
7.00	-621.4017577	-621.4255133	0.023755546
8.00	-621.3817329	-621.4118851	0.030152193
9.00	-621.3661485	-621.4022896	0.036141185
10.0	-621.3539130	-621.3955780	0.041664978
<i>r<sub>min</sub>/a.u.</i>	4.5352	4.6425	
<i>E<sub>min</sub>/a.u.</i>	-621.4576	-621.4650	

Tab.4.3.4-1

Der berechnete internukleare Abstand bei minimaler Energie von  $r=4.5352$  a.u. ist gegenüber dem experimentellen Abstand<sup>54</sup> von  $r=4.4631$  a.u. um ca. 1.6 % zu hoch. Für das entsprechende positronierte Molekül wurde keine Literaturwerte gefunden.

Die gefundene Verlängerung des internuklearen Abstandes beim positronierten Molekül auf  $r=4.6425$  a.u. liegt mit ca. 2.4 % in der selben Grössenordnung wie bei LiF.

Wie man (**Tab.4.3.4-1**) entnehmen kann, ist die Energie des positronierten Moleküls ab einem Abstand von ca.  $r=3.00$  a.u. tiefer als diejenige des unpositronierten. Somit ist auch NaCl in der Lage ein Positron zu binden. In (**Abb.4.3.4-1**) sind die Resultate zusätzlich graphisch dargestellt

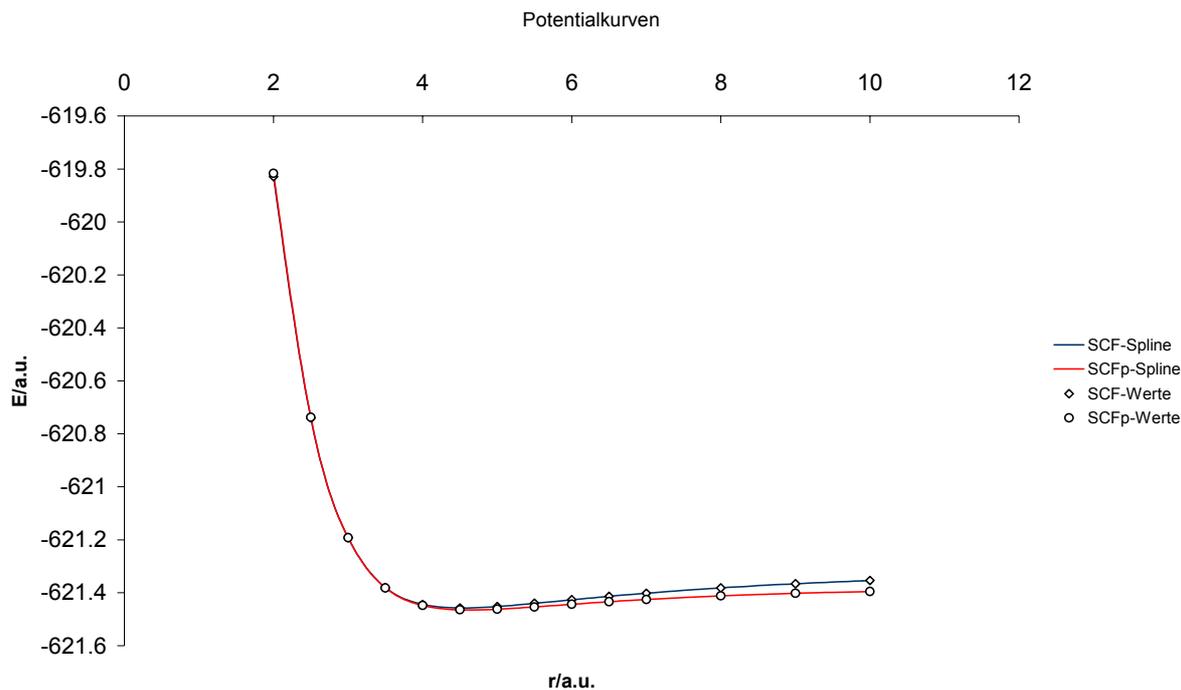


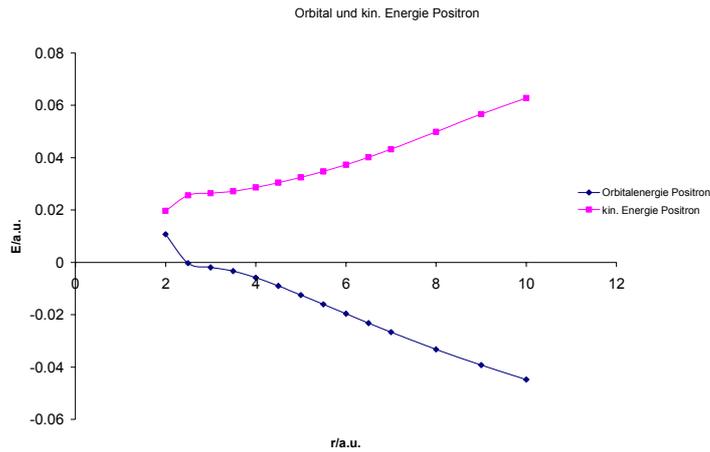
Abb.4.3.4-1

<i>r/a.u.</i>	<i>Orbitalenergie/a.u.</i>	<i>kin. Energie/a.u.</i>	<i>Kern-Pos. WW/a.u.</i>	<i>Pos.-El. WW/a.u.</i>
2.00	0.010766032	0.019669330	3.237789188	-3.246692487
2.50	-0.000282702	0.025653746	3.595110637	-3.621047085
3.00	-0.001917400	0.026407787	3.666910997	-3.695236183
3.50	-0.003322242	0.027172455	3.717275030	-3.747769727
4.00	-0.005821223	0.028659763	3.793950097	-3.828431083
4.50	-0.008977100	0.030469200	3.879438882	-3.918885182
5.00	-0.012456299	0.032471445	3.968365156	-4.013292899
5.50	-0.016040385	0.034758277	4.064069941	-4.114868603
6.00	-0.019627044	0.037347278	4.164752093	-4.221726414
6.50	-0.023175002	0.040193705	4.266091324	-4.329460031
7.00	-0.026644366	0.043254476	4.365150668	-4.435049510
8.00	-0.033208007	0.049903324	4.551400241	-4.634511573
9.00	-0.039261882	0.056657165	4.705685449	-4.801604496
10.0	-0.044784199	0.062763383	4.816318064	-4.923865645

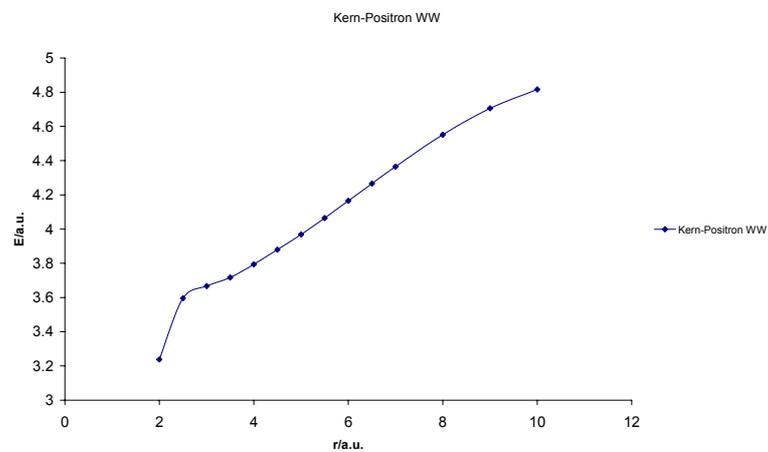
Tab.4.3.4-2

In (Tab.4.3.4-2) sind die Orbitalenergien, die kinetische Energie sowie die Kern-Positron und die Elektron-Positron Wechselwirkung tabelliert.

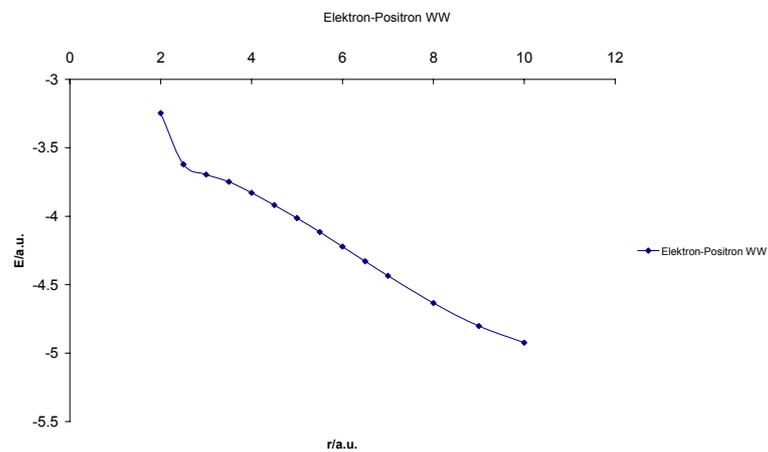
In (Abb.4.3.4-2.a-c) sind diese zusätzlich graphisch dargestellt und (Abb.4.3.4-2.d) zeigt die Abhängigkeit der Orbitalenergie vom Dipolmoment.



**Abb.4.3.4-2.a**



**Abb.4.3.4-2.b**



**Abb.4.3.4-2.c**

Wie man aus (**Tab.4.3.4-2.a**) sieht, nimmt die Orbitalenergie stetig ab. Ab einem internuklearen Abstand von ca.  $r=4.00$  a.u. geschieht dies beinahe linear. Bei sehr grossen Abständen ist eine unmerklich Abflachung der Abnahme festzustellen. Die kinetische Energie nimmt stetig zu, wobei auch hier bei grossen Abständen eine Abflachung der Zunahme eintritt.

In gleicher Weise nehmen sowohl die Kern-Positron wie auch die Elektron-Positron Wechselwirkung zu, wie man aus (Abb.4.3.4-2.b und c) ersieht. Auch hier ist eine Abflachung der Zunahme gegen grosse Abstände hin feststellbar.

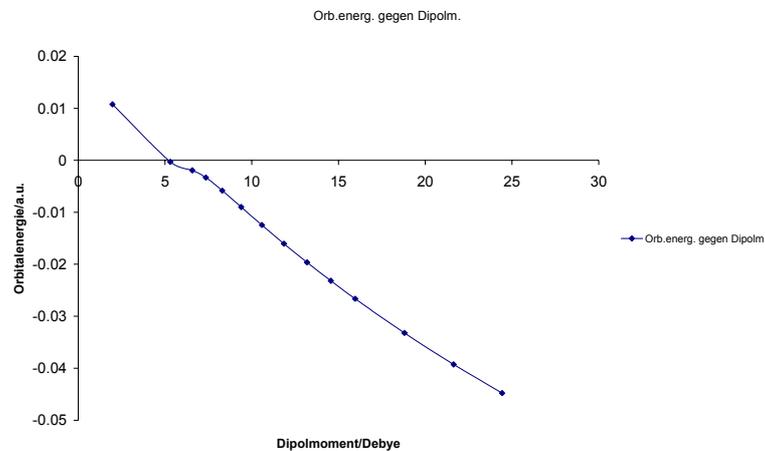


Abb.4.3.4-2.d

(Abb.4.3.4-2.d) zeigt zusätzlich die Abhängigkeit der Orbitalenergie vom Dipolmoment.

Die Zunahme der kinetischen Energie kann dadurch erklärt werden, dass das Positron bei kurzen internuklearen Abständen die grössten Koeffizienten hauptsächlich bei den 4-s und 4-pz Orbitalen des Natriums, sowie dem 4s-Orbital des Chlors aufweist, während mit zunehmendem Abstand eine Lokalisierung auf die 3s und 4s-Orbitale des Chlors stattfindet. Mit der Lokalisierung auf das Chloratom befindet sich das Positron zusehends bei demjenigen Atom mit höherer Kernladung. Dadurch nimmt ebenfalls die Kern-Positron Wechselwirkung zu. (Abb.4.3.4-3) zeigt die Überlappungen der Positronenwelle mit den Lösungen des elektronischen Hamiltonoperators.

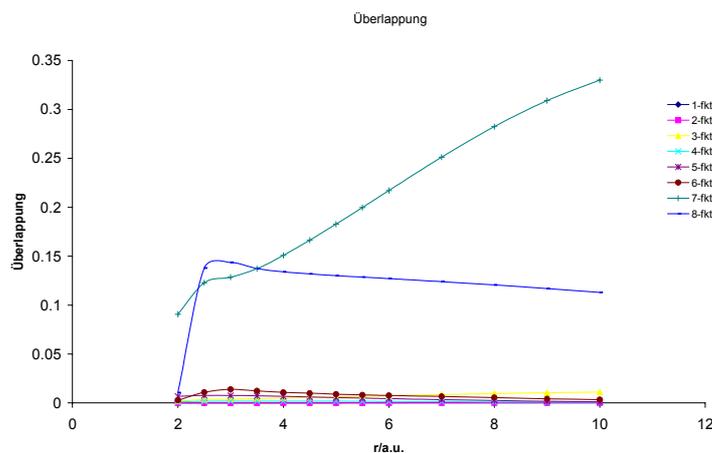


Abb.4.3.4-3

Funktionen, welche aus Symmetriegründen eine Überlappung von null haben wurden dabei weggelassen. Die siebte Funktion entspricht hauptsächlich dem 3s-Orbital des Chlors. Die achte Funktion entspricht einem Gemisch aus 4s und 4p<sub>z</sub>-Orbitalen des Natriums sowie den

4s- und 4p<sub>z</sub>-Orbitalen des Chlors. Während erstere stetig zunimmt, wird die zweite stetig kleiner. Durch die grosse Überlappung mit der siebten Funktion, dem 3s-Orbital des Chlors, steigt die Elektron-Positron Wechselwirkung.

(Abb.4.3.4-4) zeigt den Verlauf der Koeffizienten der Positronenwelle

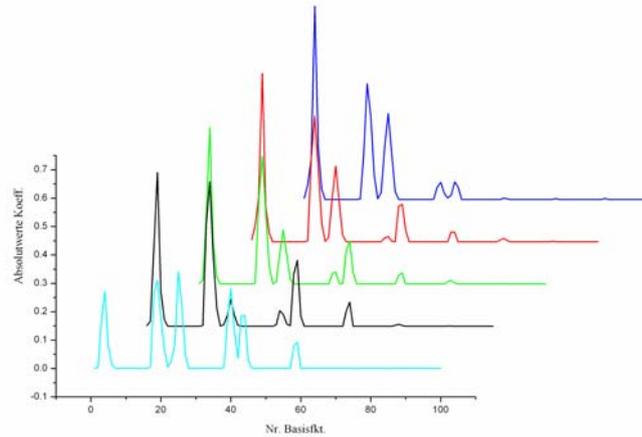


Abb.4.3.4-4

Hierbei sieht man, wie die Bedeutung der Natriumorbitale abnehmen.

In (*Tab.4.3.4-3*) sind die Energien des positronierten und des unpositronierten Moleküls NaF tabelliert.

<i>r/a.u.</i>	<i>E-SCF/a.u.</i>	<i>E-SCFp/a.u.</i>	$\Delta E /a.u.$
2.00	-260.3730915	-260.3693138	-0.003777685
2.50	-261.1237785	-261.1281765	0.004398011
3.00	-261.3335204	-261.3419695	0.008449085
3.50	-261.3776482	-261.3912236	0.013575375
4.00	-261.3738413	-261.3932161	0.019374791
4.50	-261.3573277	-261.3828892	0.025561487
5.00	-261.3387364	-261.3706149	0.031878530
5.50	-261.3212935	-261.3593655	0.038071997
6.00	-261.3058348	-261.3497891	0.043954300
6.50	-261.2923982	-261.3418233	0.049425097
7.00	-261.2807738	-261.3352305	0.054456728
8.00	-261.2619168	-261.3252003	0.063283507
9.00	-261.2474114	-261.3180557	0.070644286
10.0	-261.2359420	-261.3126025	0.076660463
<i>r<sub>min</sub>/a.u.</i>	3.6665	3.7415	
<i>E<sub>min</sub>/a.u.</i>	-261.3804	-261.3963	

*Tab.4.3.4-3*

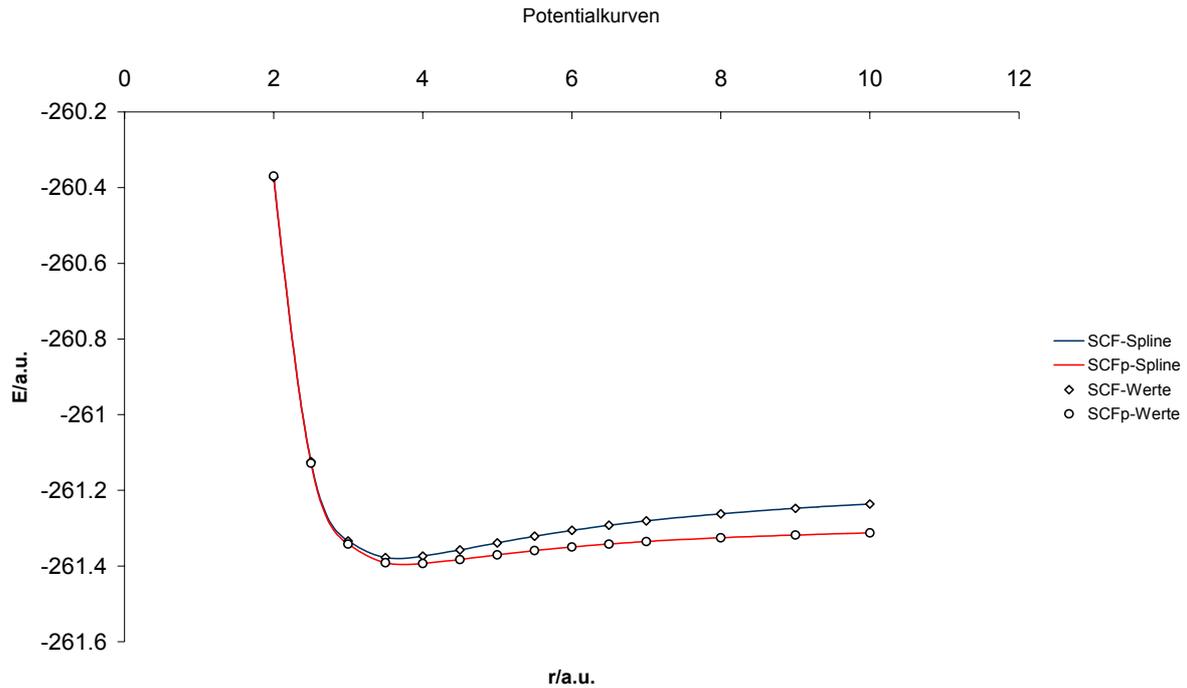
Der berechnete internukleare Abstand bei minimaler Energie von  $r=3.6665$  a.u. stimmt mit dem experimentellen Abstand<sup>54</sup> von  $r=3.6408$  a.u. auf ca. 0.7 % genau überein. Demgegenüber weist der Abstand des positronierten Moleküls eine Verlängerung von ca. 2 % auf und ist somit in der gleichen Größenordnung wie bei NaCl.

Aus (*Tab.4.3.4-3*) geht hervor, dass die Energie des positronierten Moleküls ab einem internuklearen Abstand von ca.  $r=2.50$  a.u. unter derjenigen des unpositronierten Moleküls liegt. Somit ist also auch NaF in der Lage, ein Positron zu binden.

In (*Abb.4.3.4-5*) sind die Resultate zusätzlich graphisch dargestellt.

(*Tab.4.3.4-4*) zeigt die Orbitalenergie, die kinetische Energie sowie die Kern-Positron und Elektron-Positron Wechselwirkung. Die negativen Orbitalenergien ab einem internuklearen Abstand von ca.  $r=2.50$  a.u. weisen ebenfalls auf die Fähigkeit von NaF hin, ein Positron zu binden.

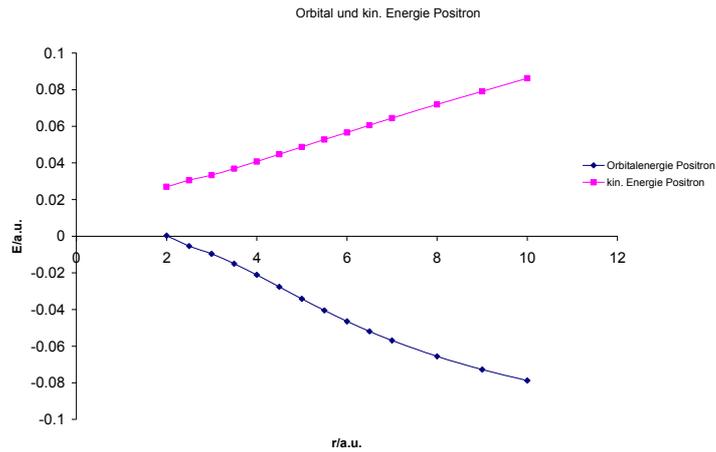
In (*Abb.4.3.4-6.a-c*) sind diese zusätzlich graphisch dargestellt und in (*Abb.4.3.4-6.d*) ist zudem die Abhängigkeit der Orbitalenergie vom Dipolmoment dargestellt.



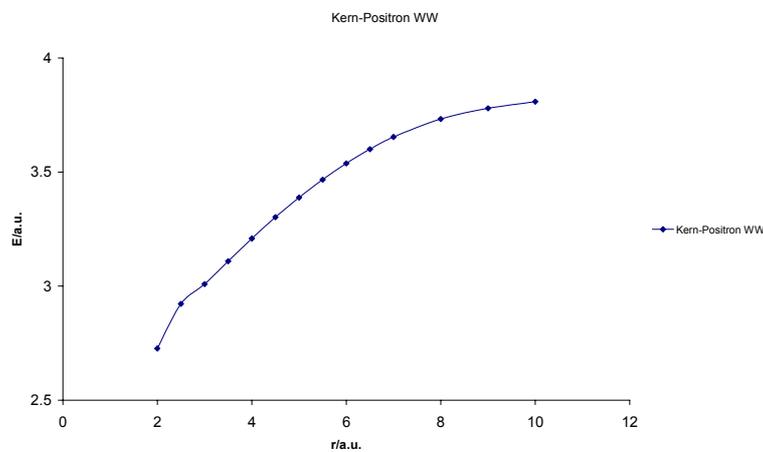
*Abb.4.3.4-5*

<i>r/a.u.</i>	<i>Orbitalenergie/a.u.</i>	<i>kin. Energie/a.u.</i>	<i>Kern-Pos WW/a.u.</i>	<i>Pos.-El. WW/a.u.</i>
2.00	0.000327128	0.026957613	2.726577535	-2.753208019
2.50	-0.005380641	0.030599129	2.921971456	-2.957951226
3.00	-0.009568035	0.033324173	3.008646045	-3.051538253
3.50	-0.014980871	0.036886106	3.108812108	-3.160679086
4.00	-0.021111653	0.040772500	3.208565485	-3.270449637
4.50	-0.027609610	0.044752501	3.301955865	-3.374317976
5.00	-0.034174818	0.048747694	3.388039796	-3.470962308
5.50	-0.040523659	0.052721005	3.466721441	-3.559966104
6.00	-0.046465923	0.056666174	3.537665921	-3.640798017
6.50	-0.051920300	0.060581922	3.600194875	-3.712697097
7.00	-0.056887608	0.064454613	3.653613062	-3.774955283
8.00	-0.065546508	0.071955209	3.732258267	-3.869759984
9.00	-0.072787195	0.079072970	3.779166179	-3.931026344
10.0	-0.078777026	0.086186932	3.808598873	-3.973562831

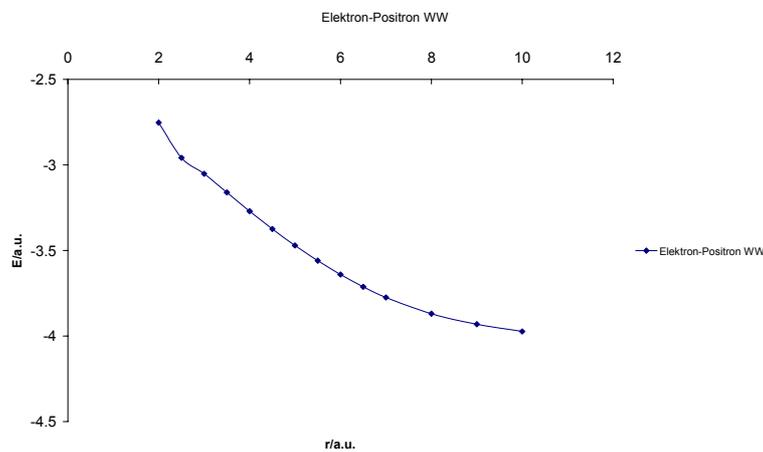
*Tab.4.3.4-4*



**Abb.4.3.4-6.a**



**Abb.4.3.4-6.b**



**Abb.4.3.4-6.c**

Wie (*Abb.4.3.4-6.a*) zeigt, nimmt die Orbitalenergie mit zunehmendem internuklearem Abstand ab, wobei die Abnahme gegen grosse Abstände hin abflacht. Die kinetische Energie nimmt nahezu linear zu und eine nur geringfügige Abflachung bei grossen Abständen ist feststellbar.

Die Kern-Positron und die Elektron-Positron Wechselwirkung nehmen beide gegen grosse internukleare Abstände hin zu, wobei bei beiden eine deutliche Abflachung zu sehen ist.

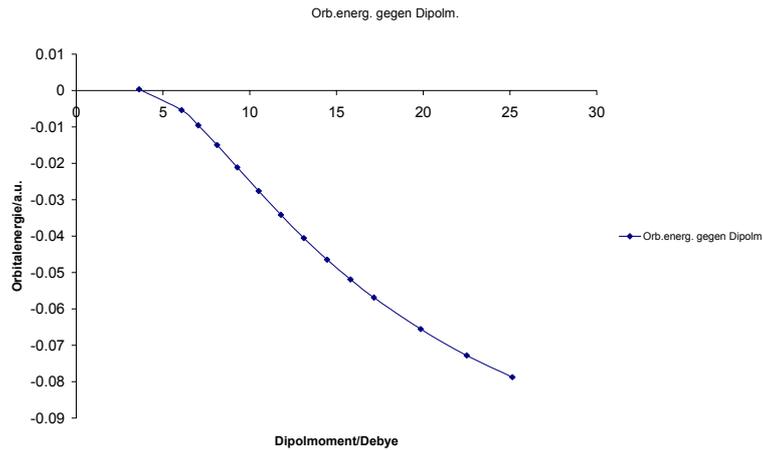


Abb.4.3.4-6.d

In (Abb.4.3.4-6.d) ist zu sehen, wie die Orbitalenergie mit grösser werdendem Dipolmoment abnimmt.

Während bei kleinen internuklearen Abständen die grössten Koeffizienten auf den 3- und 4s, sowie auf den 3- und 4p<sub>z</sub>-Orbitalen des Natriums zu finden sind, wächst der Koeffizient des 3s und des 3p<sub>z</sub>-Orbitals des Fluors mit steigendem Abstand. Da der p-Charakter der Positronenwelle abnimmt, steigt die kinetische Energie des Positrons. Durch die Lokalisierung im 3s-Orbitals des Fluors steigt zudem die Kern-Positron Wechselwirkung. (Abb.4.3.4-7) zeigt die Überlappung der Positronenwelle mit den Lösungen des elektronischen Hamiltonoperators. Überlappungen, welche null ergaben sind nicht dargestellt.

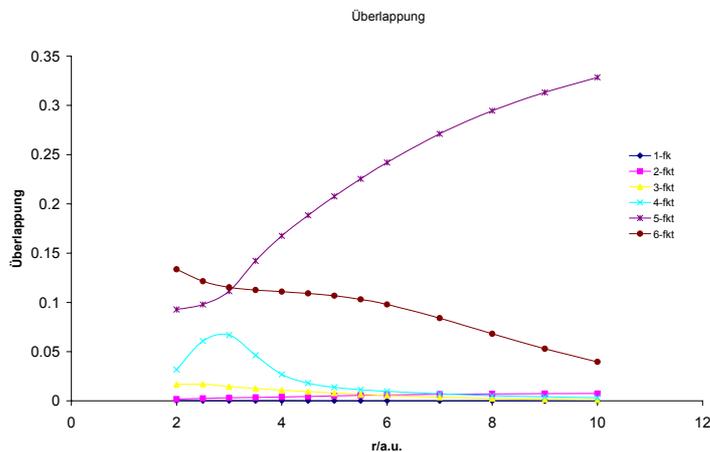
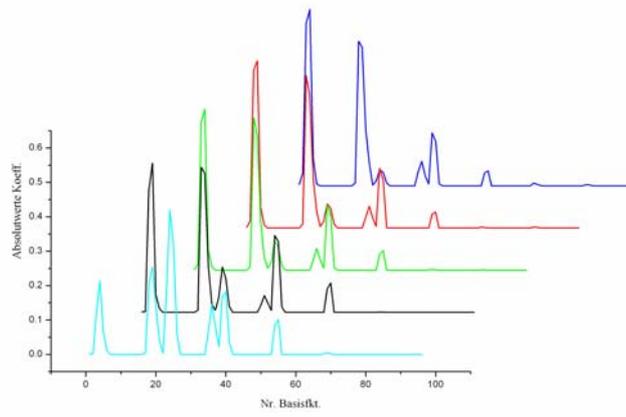


Abb.4.3.4-7

Die fünfte Funktion entspricht im wesentlichen dem 3-s Orbital des Fluors. Durch die grösser werdende Überlappung mit dieser Funktion nimmt die Elektron-Positron Wechselwirkung mit steigendem Abstand zu.

(Abb.4.3.4-8) zeigt den Verlauf der Koeffizienten der Positronenwelle über die internuklearen Abstände hin. auch hier ist Lokalisierung auf das 3s-Orbital des Fluors zu sehen.



*Abb.4.3.4-8*

In (Tab.4.3.4-5) sind die Energien des positronierten und des unpositronierten Moleküls NaH tabelliert.

<i>r/a.u.</i>	<i>E-SCF/a.u.</i>	<i>E-SCFp/a.u.</i>	$\Delta E/a.u.$
2.00	-162.2002600	-162.1997326	-0.000527423
2.50	-162.3265132	-162.3291674	0.002654236
3.00	-162.3766624	-162.3822127	0.005550231
3.50	-162.3905154	-162.3991528	0.008637379
4.00	-162.3880704	-162.4001836	0.012113218
4.50	-162.3786160	-162.3947430	0.016126971
5.00	-162.3665004	-162.3871307	0.020630341
5.50	-162.3538087	-162.3793394	0.025530759
6.00	-162.3415097	-162.3722488	0.030739100
6.50	-162.3300228	-162.3661925	0.036169721
7.00	-162.3195026	-162.3612150	0.041712377
8.00	-162.3014104	-162.3540020	0.052591581
9.00	-162.2868828	-162.3493864	0.062503640
10.0	-162.2753058	-162.3463969	0.071091062
<i>r<sub>min</sub>/a.u.</i>	3.6352	3.7749	
<i>E<sub>min</sub>/a.u.</i>	-162.3911	-162.4011	

*Tab.4.3.4-5*

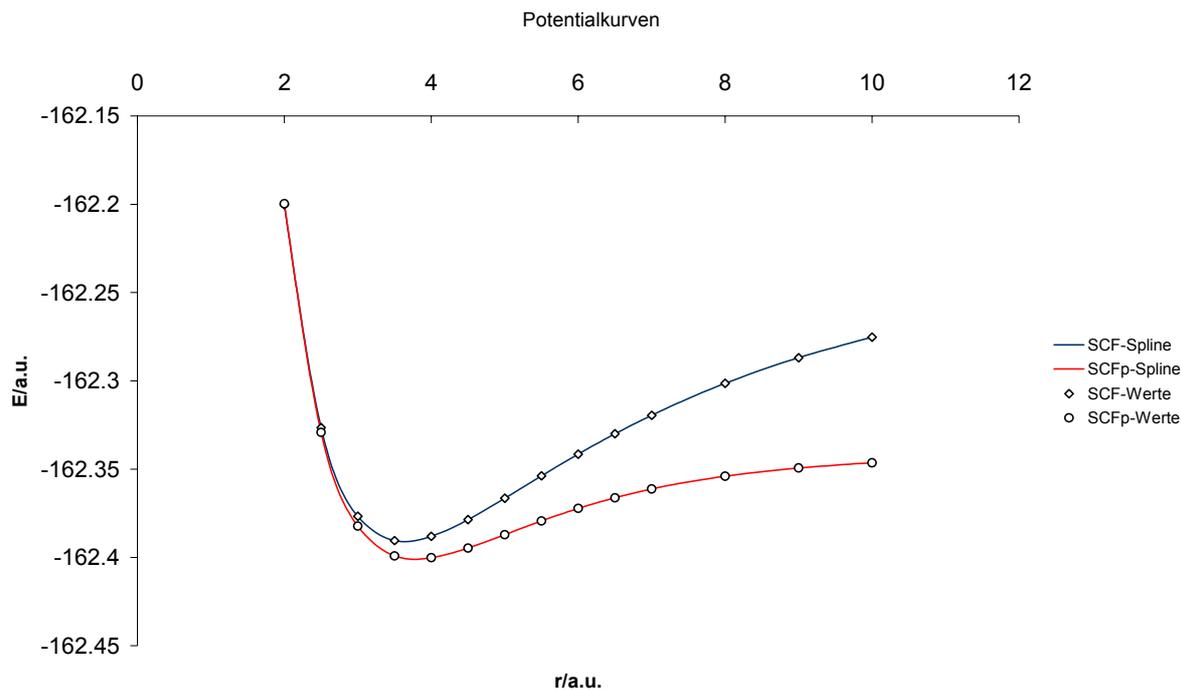
Der berechnete internukleare Abstand von  $r=3.6352$  a.u. des unpositronierten Moleküls stimmt mit dem experimentellen Abstand<sup>54</sup> von  $r=3.5673$  a.u. auf ca. 1.9 % genau überein. Für das positronierte Molekül wurden keine Literaturangaben gefunden. Die beobachtete Verlängerung des internuklearen Abstandes von ca. 3.8 % liegt wiederum in der gleichen Größenordnung wie bei NaCl und NaF.

Wie man (Tab.4.3.4-5) entnehmen kann, sind die Energien des positronierten Moleküls tiefer als diejenigen des unpositronierten. NaH ist demnach ebenfalls in der Lage, ein Positron zu binden.

In (Abb.4.3.4-9) sind die Resultate zusätzlich graphisch dargestellt.

(Tab.4.3.4-6) zeigt die Orbitalenergie, die kinetische Energie sowie die Kern-Positron und die Elektron-Positron Wechselwirkung. Die negativen Orbitalenergien bestätigen, dass NaH ein Positron binden kann.

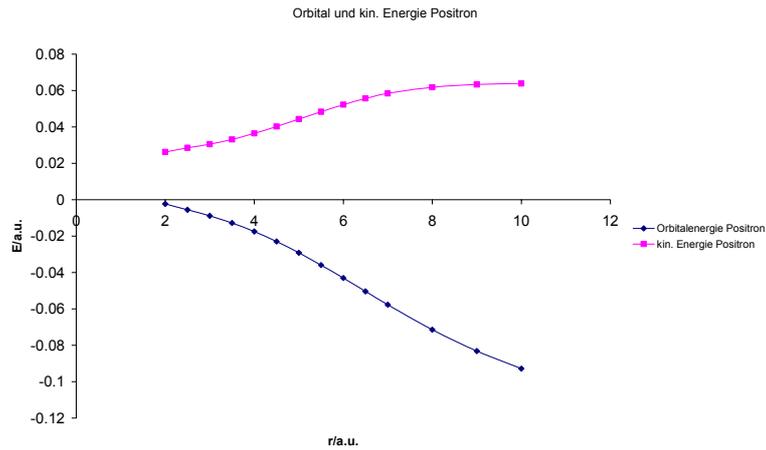
In (Abb.4.3.4-10.a-c) sind diese graphisch dargestellt. (Abb.4.3.4-10.d) zeigt die Abhängigkeit der Orbitalenergie vom Dipolmoment.



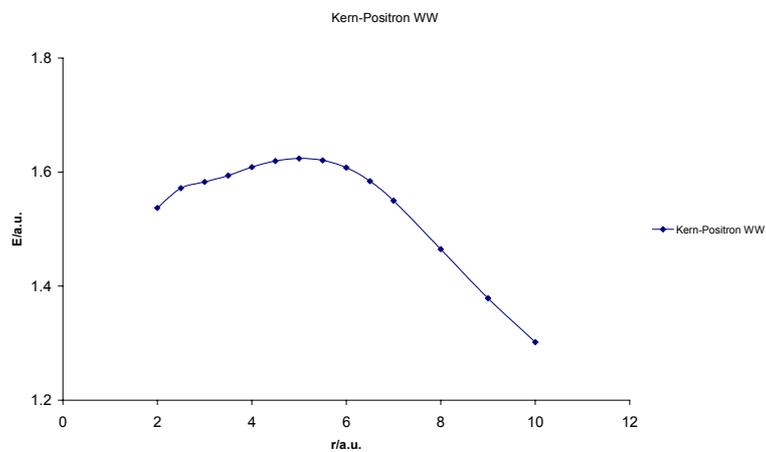
**Abb.4.3.4-9**

<i>r/a.u.</i>	<i>Orbitalenergie/a.u.</i>	<i>kin. Energie/a.u.</i>	<i>Kern-Pos. WW/a.u.</i>	<i>Pos.-El. WW/a.u.</i>
2.00	-0.002323535	0.026245925	1.537055902	-1.565625361
2.50	-0.005524886	0.028549550	1.571790490	-1.605864926
3.00	-0.008859534	0.030514333	1.582564573	-1.621938440
3.50	-0.012785204	0.033100749	1.593773648	-1.639659601
4.00	-0.017461833	0.036498475	1.608589466	-1.662549773
4.50	-0.022946086	0.040271485	1.619391694	-1.682609265
5.00	-0.029156953	0.044261644	1.623808678	-1.697227275
5.50	-0.035911603	0.048305939	1.620451014	-1.704668555
6.00	-0.043056264	0.052205765	1.607707527	-1.702969556
6.50	-0.050403020	0.055666988	1.583942652	-1.690012659
7.00	-0.057722765	0.058431899	1.549782940	-1.665937604
8.00	-0.071429833	0.061818324	1.464667147	-1.597915303
9.00	-0.083185590	0.063325387	1.378736007	-1.525246984
10.0	-0.092888204	0.063916852	1.301572910	-1.458377966

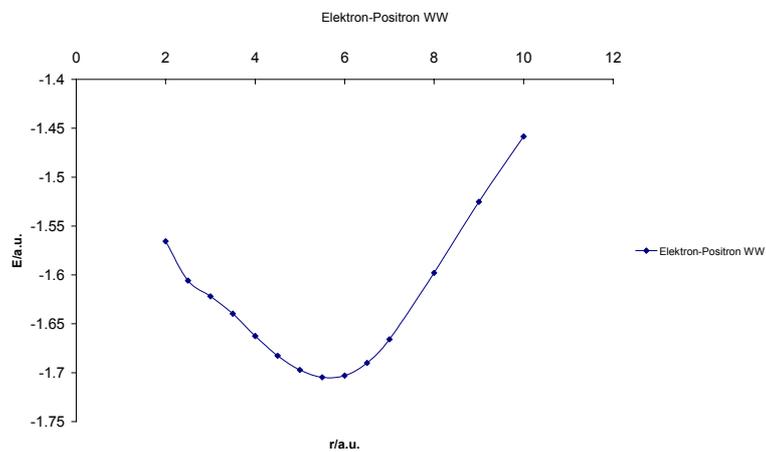
**Tab.4.3.4-6**



**Abb.4.3.4-10.a**

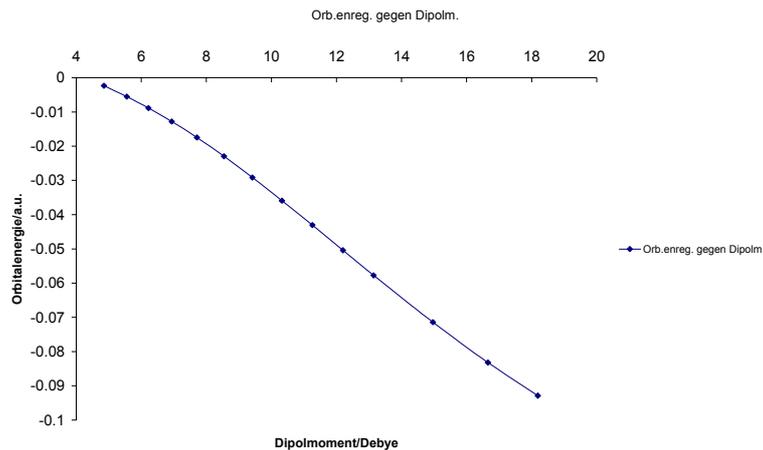


**Abb.4.3.4-10.b**



**Abb.4.3.4-10.c**

(Abb.4.3.4-10.a) zeigt, wie die Orbitalenergie stetig abnimmt und gegen grosse internukleare Abstände eine Abflachung der Abnahme feststellbar ist. Die kinetische Energie nimmt ebenfalls stetig zu, erreicht aber bei einem Abstand von ca.  $r=8.00$  a.u. einen konstanten Wert. Die Kern-Positron und die Elektron-Positron Wechselwirkung zeigen beide das gleiche Verhalten, wie man aus (Abb.4.3.4-10.b und c) ersehen kann. Bis zu einem internuklearen Abstand von ca.  $r=6.00$  a.u. nehmen beide zu, um dann rapide abzunehmen.



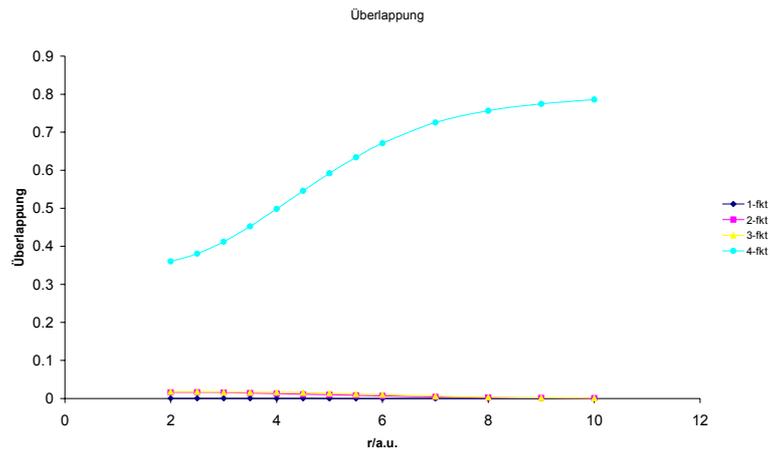
**Abb.4.3.4-10.d**

In (**Abb.4.3.4-10.d**) sieht man, dass die Orbitalenergie beinahe linear mit dem Dipolmoment abnimmt.

Bei kleinen internuklearen Abständen besitzt die Positronenwelle ihre grössten Koeffizienten auf den 3s und 3p<sub>z</sub>-Orbitalen des Natriums, sowie auf den 1s und 2s-Orbitalen des Wasserstoffs. Das Positron hat somit über das ganze Molekül verteilt eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Somit ist die Kern-Positron und Elektron-Positron Wechselwirkung relativ gering. Mit zunehmendem Abstand bis ca.  $r=4.00$  a.u. nehmen die Koeffizienten der 1s und 2s-Orbitale des Wasserstoffs ab. Die 3s und 3p<sub>z</sub>-Orbitale des Natriums besitzen dann die grössten Koeffizienten. Durch diese Lokalisierung auf dem Kern mit höherer Kernladung nimmt einerseits die Kern-Positron Wechselwirkung zu, andererseits nimmt die Elektron-Positron Wechselwirkung ebenfalls zu aufgrund der höheren Elektronendichte auf dem Natrium gegenüber dem Wasserstoff.

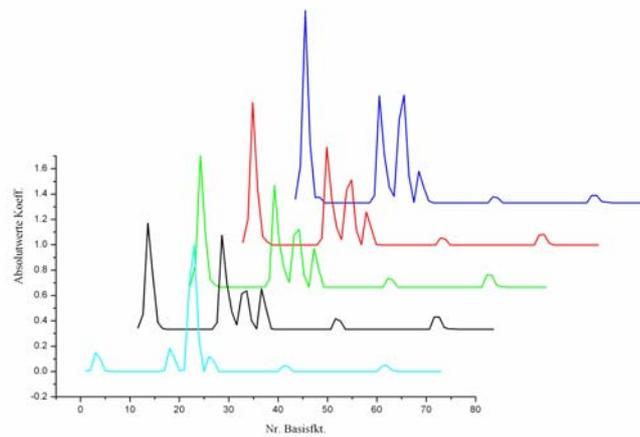
Bei einem internuklearen Abstand von ca.  $r=5.00$  a.u. nehmen die Koeffizienten der 1s und 2s Orbitale des Wasserstoffs zu und diejenigen der 3s und 3p<sub>z</sub>-Orbitale ab. Das Positron wird somit auf dem Wasserstoff lokalisiert, womit die Kern-Positron Wechselwirkung abnimmt und aufgrund der geringeren Elektronendichte auch die Elektron-Positron Wechselwirkung.

(**Abb.4.3.4-11**) zeigt die Überlappung der Positronenwelle mit den Lösungen des elektronische Hamiltonoperators. Überlappungen, die null ergeben wurden nicht dargestellt. Die vierte Funktion, welche die grösste Überlappung aufweist, hat bei kleinen internuklearen Abständen einen gemischten Charakter aus 3s und 3p<sub>z</sub>-Orbitalen des Natriums und 3s des Wasserstoffs. Mit grösser werdendem Abstand entspricht die Funktion zusehends dem 3s-Orbital des Wasserstoffs.



*Abb.4.3.4-11*

(Abb.4.3.4-12) zeigt letztlich den Verlauf der Koeffizienten der Positronenwelle. Auch hier ist die Lokalisierung der Positronenwelle auf das 3-s Orbital des Wasserstoffatoms zu sehen.



*Abb.4.3.4-12*

In (Tab.4.3.4-7) sind die Energien des positronierten und des unpositronierten Moleküls NaOH tabelliert. Als variable Grösse wurde der Na-O Abstand bei konstantem O-H Abstand verwendet

$r/a.u.$	$E-SCF/a.u.$	$E-SCFp/a.u.$	$\Delta E/a.u.$
2.00	-236.4100396	-236.4046013	-0.005438298
2.50	-237.0764606	-237.0717934	-0.004667137
3.00	-237.2919593	-237.2893855	-0.002573862
3.50	-237.3417492	-237.3425499	0.000800766
4.00	-237.3393972	-237.3445470	0.005149737
4.50	-237.3224438	-237.3328420	0.010398187
5.00	-237.3029677	-237.3193277	0.016360009
5.50	-237.2847129	-237.3074573	0.022744478
6.00	-237.2686216	-237.2979036	0.029282020
6.50	-237.2547066	-237.2904731	0.035766540
7.00	-237.2427105	-237.2847712	0.042060699
8.00	-237.2232938	-237.2770855	0.053791729
9.00	-237.2083601	-237.2725706	0.064210431
10.0	-237.1965374	-237.2698685	0.073331085
$r_{min}/a.u.$	3.6871	3.7467	
$E_{min}/a.u.$	-237.3450	-237.3475	

Tab.4.3.4-7

Der Berechnete internukleare Abstand des unpositronierten Moleküls von  $r=3.6871$  a.u. stimmt mit dem experimentellen Abstand<sup>54</sup> von  $r=3.6862$  auf ca. 0.02 % überein. Demgegenüber weist das positronierte Molekül eine Verlängerung des internuklearen Abstandes von ca. 1.6 % auf und liegt ebenfalls in der gleichen Grössenordnung wie NaCl, NaF und NaH. Für den entsprechenden internuklearen Abstand des positronierten Moleküls wurden keine Literaturangaben gefunden.

In (Abb.4.3.4-13) sind die entsprechenden Resultate graphisch dargestellt

(Tab.4.3.4-7) zeigt, dass auch NaOH in der Lage ist, ein Positron zu binden, da die Energie des positronierten Moleküls ab einem internuklearen Abstand von ca.  $r=3.50$  a.u. tiefer als die entsprechende des unpositronierten liegt.

(Tab.4.3.4-8) beinhaltet die Orbitalenergie, die kinetische Energie, sowie die Kern-Positron und die Elektron-Positron Wechselwirkung. Die ab einem internuklearen Abstand von  $r=3.50$  a.u. negativen Orbitalenergien weisen ebenfalls darauf hin, dass NaOH in der Lage ist, ein Positron zu binden.

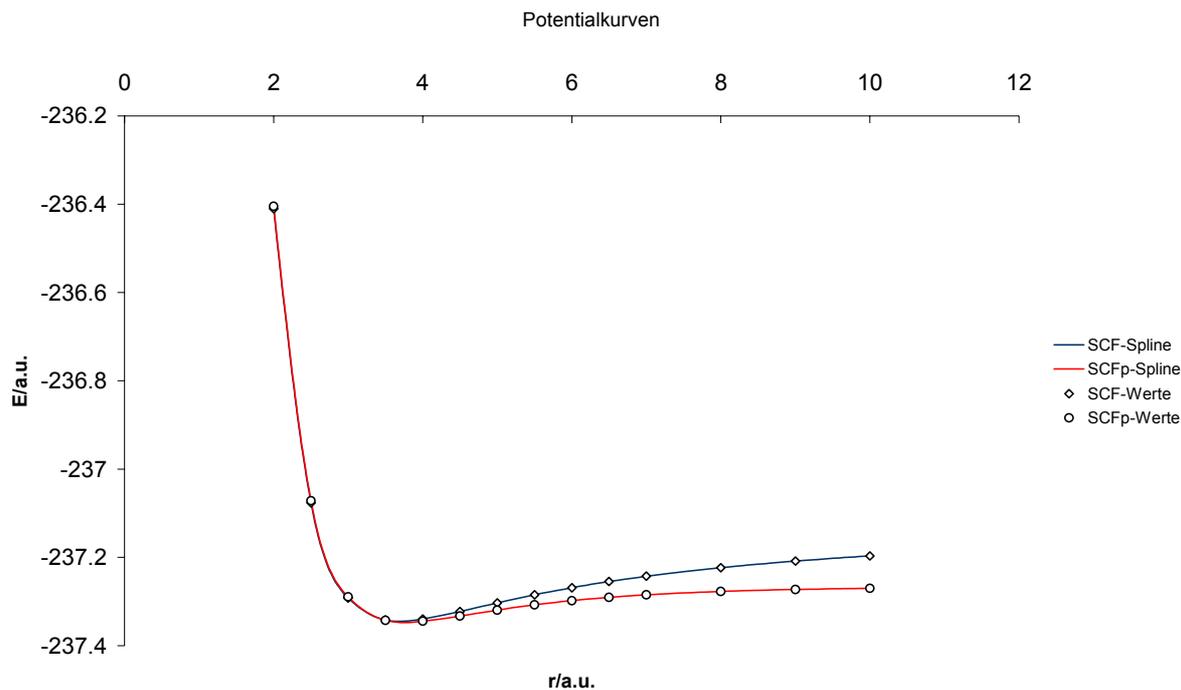


Abb.4.3.4-13

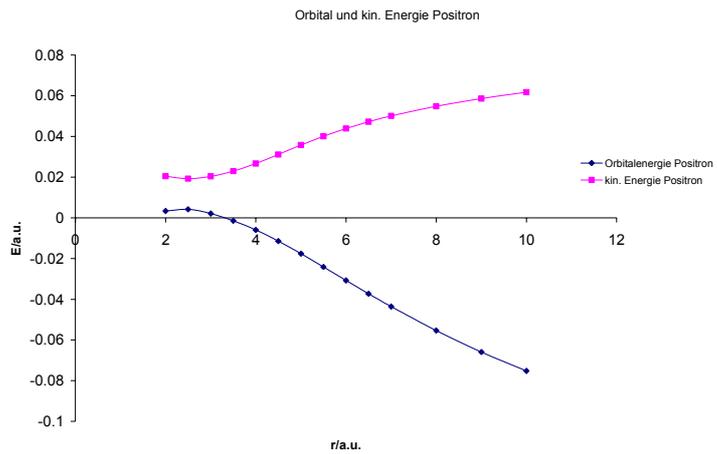
$r/a.u.$	Orbitalenergie/a.u.	kin. Energie/a.u.	Kern-Pos. WW/a.u.	Pos.-El. WW/a.u.
2	0.003372811	0.020455064	2.39732787	-2.414410123
2.5	0.00418413	0.019285603	2.438440397	-2.45354187
3	0.002098075	0.020416397	2.513240016	-2.531558338
3.5	-0.001399059	0.022949865	2.639544398	-2.663893323
4	-0.00594209	0.026674569	2.79602446	-2.828641118
4.5	-0.011416286	0.031149878	2.955380592	-2.997946756
5	-0.017586047	0.035785178	3.09552467	-3.148895895
5.5	-0.02412489	0.040113783	3.2064982	-3.270736873
6	-0.030756365	0.043926531	3.288602667	-3.363285562
6.5	-0.037286291	0.047221992	3.347068957	-3.431577239
7	-0.043600515	0.050081561	3.387446384	-3.48112846
8	-0.055377608	0.054814772	3.429675706	-3.539868087
9	-0.065906916	0.058595083	3.436953806	-3.561455806
10	-0.075210146	0.061736097	3.422795589	-3.559741832

Tab.4.3.4-8

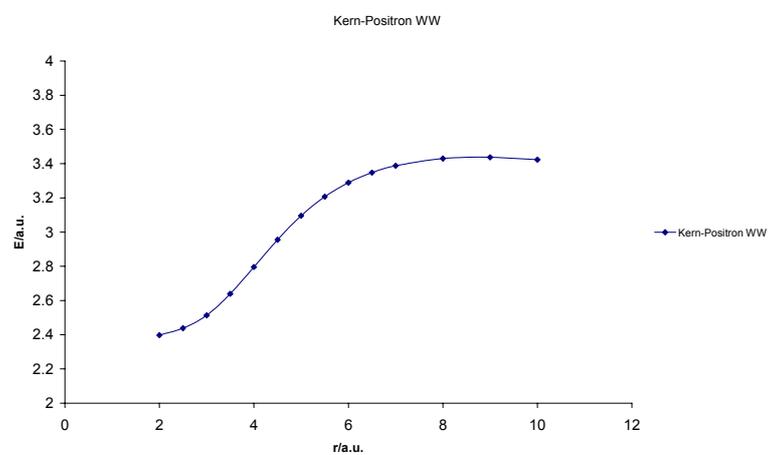
In (Abb.4.3.4-14.a-c) sind die Resultate von (Tab.4.3.4-8) zusätzlich graphisch dargestellt, sowie in (Abb.4.3.4-14.d) die Abhängigkeit der Orbitalenergie vom Dipolmoment.

Wie man in (Abb.4.3.4-14.a) sieht, nimmt die Orbitalenergie mit zunehmendem internuklearem Abstand ab, wobei die Abnahme gegen grosse Abstände hin abflacht. Die kinetische Energie nimmt zu, flacht jedoch rasch ab.

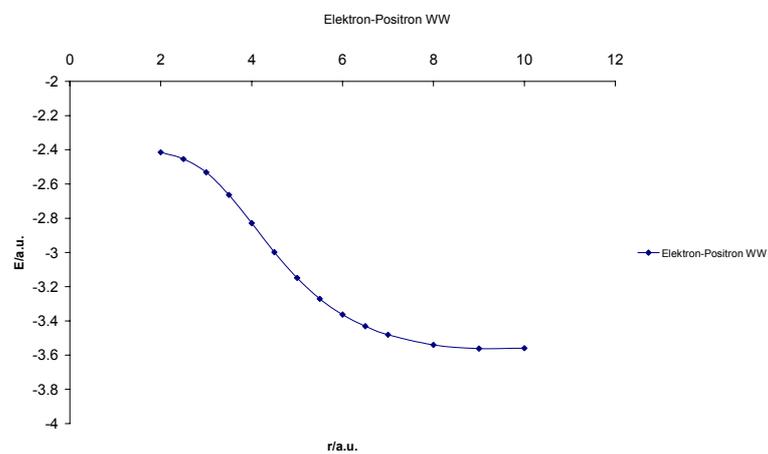
Die Kern-Positron und die Elektron-Positron Wechselwirkung, wie (Abb.4.3.4-14.b und c) zeigt, nehmen zu beginn nur leicht zu. Bei einem Abstand von ca.  $r=4.00$  a.u. erhöht sich die Zunahme und flacht bei einem Abstand von ca.  $r=6.00$  a.u. wieder ab.



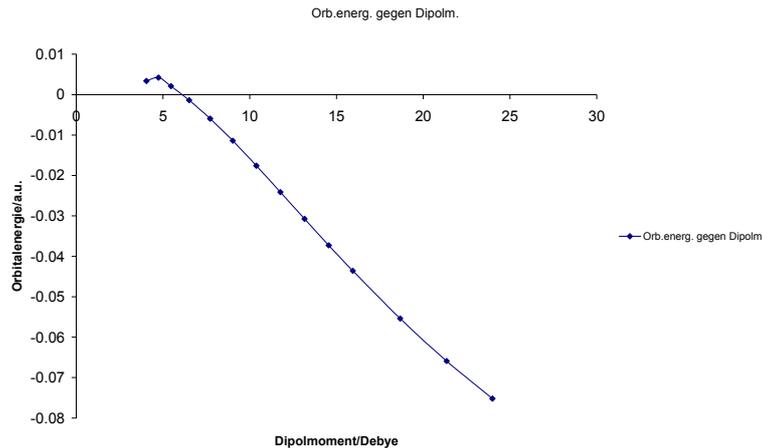
**Abb.4.3.4-14.a**



**Abb.4.3.4-14.b**



**Abb.4.3.4-14.c**



**Abb.4.3.4-14.d**

Wie (**Abb.4.3.4-14.d**) zeigt, nimmt die Orbitalenergie praktisch linear mit dem Dipolmoment ab.

Bei sehr kleinen internuklearen Abständen besitzen die 3s und 3p<sub>z</sub>-Orbitale, sowie die 1s und 2s-Orbitale des Wasserstoffs die grössten Koeffizienten, wobei das 3s-Orbital des Natriums dominiert. Von den Sauerstofforbitalen besitzt das 3s-Orbital den grössten Koeffizienten, welcher jedoch im Vergleich zu den anderen vernachlässigbar klein ist.

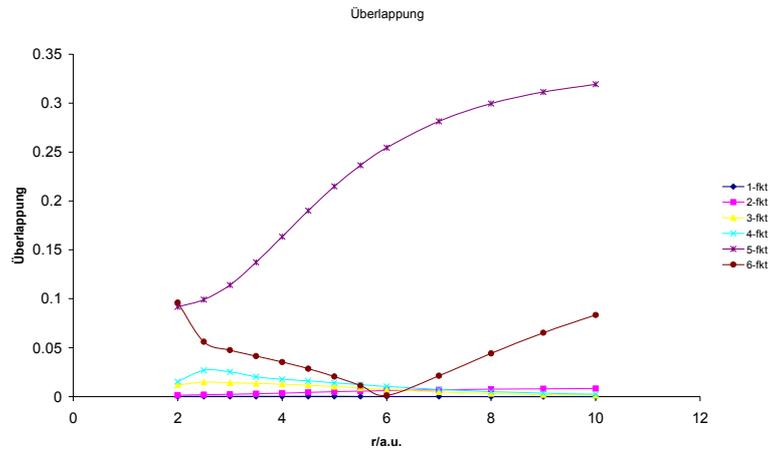
Beim Gleichgewichtsabstand sind die Koeffizienten der 3s und 3p<sub>z</sub>-Orbitale des Natriums, die 1s und 2s-Orbitale des Wasserstoffs in etwa gleich, während die Koeffizienten der 3s und 3p<sub>z</sub>-Orbitale des Sauerstoffs deutlich zunehmen, jedoch immer noch markant kleiner sind. Bei sehr grossen Abständen dominieren die Koeffizienten des 3s-Orbitals des Sauerstoffs, sowie die der 1s und 2s-Orbitale des Wasserstoffes, wobei das 2s-Orbital den grössten Koeffizienten besitzt.

Durch die zunehmende Lokalisierung auf das Wasserstoffatom nimmt einerseits die kinetische Energie des Positrons zu, andererseits die Kern-Positron Wechselwirkung, da es seine grössten Koeffizienten auf Orbitalen besitzt, welche in Kernnähe eine relativ hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen.

In (**Abb.4.3.4-15**) sind die Überlappungen der Positronenwelle mit den tiefsten Lösungen des elektronische Hamiltonoperators gezeigt. Es wurden wiederum nur solche Funktionen ausgewählt, welche eine von null verschiedene Überlappung aufweisen.

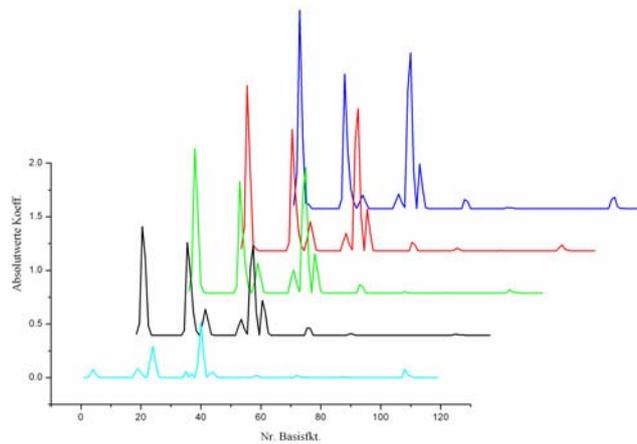
Die Funktion mit der grössten Überlappung, die fünfte Funktion, hat bei kleinen Abständen den Charakter eines Gemisches aus 3s und 3p<sub>z</sub>-Orbitalen des Natriums, sowie 3s des Sauerstoffs, wobei das 3s-Orbital deutlich dominiert. Bei grossen Abständen tritt diese Dominanz noch deutlicher hervor, sodass man ihr den Charakter eines 3s-Sauerstofforbitals zuschreiben kann.

Durch die hohe Elektronendichte am Sauerstoff, nimmt die Elektron-Positron Wechselwirkung zu.



*Abb.4.3.4-15*

In (*Abb.4.3.4-16*) ist ebenfalls sichtbar, wie sich das Positron vom Natrium entfernt und auf das Sauer- und Wasserstoff zurückzieht.



*Abb.4.3.4-16*

### 4.2.3.5 $\text{CH}_3\text{Cl}$ und $\text{CH}_3\text{F}$

Die Moleküle  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3\text{F}$  wurden ausgewählt, da sie ein nahezu identisches Dipolmoment besitzen (1.87 Debye und 1.85 Debye)<sup>52</sup>. Zudem wurden die im **Kap. 2** beschriebenen Symmetrieüberlegungen speziell für erwähnte Moleküle der Punktgruppe  $C_{3v}$  durchgeführt.

Die Berechnungen wurden wiederum mit einer reduzierten Widmark-Roos Triple-Zeta<sup>53</sup> Basis verwendet. Dies bedeutet für C 5 s-, 4 p-, 3 d- und 2 f-, für F 5 s-, 4 p-, 3 d- und 2 f-, für Cl 6 s-, 5 p-, 3 d- und 2 f- und für H 4 s-, 3 p- und 2 d-Funktionen.

In (**Tab.4.3.5-1**) sind die Energien des positronierten und des unpositronierten Moleküls  $\text{CH}_3\text{Cl}$  tabelliert. Mit dem Begriff „internuklearer Abstand“ ist in beiden Molekülen der Abstand vom Kohlenstoff zum Halogenid gemeint.

$r/a.u.$	$E\text{-SCF}/a.u.$	$E\text{-SCF}_p/a.u.$	$\Delta E/a.u.$
1.50	-495.7698178	-495.7324203	-0.037397543
2.00	-498.2392633	-498.1990563	-0.040207036
2.50	-498.9485793	-498.9075826	-0.040996714
3.00	-499.1279316	-499.0863636	-0.041567991
3.50	-499.1449480	-499.1032600	-0.041687964
4.00	-499.1143621	-499.0735225	-0.040839590
4.50	-499.0739330	-499.0351792	-0.038753769
5.00	-499.0358795	-498.9998057	-0.036073768
5.50	-499.0034707	-498.9702648	-0.033205867
6.00	-498.9768770	-498.9474833	-0.029393661
6.50	-498.9553305	-498.9312786	-0.024051876
7.00	-498.9379037	-498.9201914	-0.017712293
7.50	-498.9237622	-498.9126018	-0.011160351
8.00	-498.9122227	-498.9073032	-0.004919558
9.00	-498.8948974	-498.9006522	0.005754829
10.0	-498.8828416	-498.8967453	0.013903692
$r_{min}/a.u.$	3.3804	3.3810	
$E_{min}/a.u.$	-499.1465	-499.1048	

Tab.4.3.5-1

Der berechnete internukleare Abstand bei minimaler Energie von  $r=3.3804$  a.u. stimmt mit dem experimentellen Abstand<sup>58</sup> von  $r=3.3743$  a.u. auf ca. 0,2 % genau überein. Demgegenüber weist das positronierte Molekül einen um ca. 0.01 % verlängerten Abstand auf. Auch hier wurde für das positronierte Molekül keine Literaturangaben gefunden.

Wie man (**Tab.4.3.5-1**) entnehmen kann, ist  $\text{CH}_3\text{Cl}$  nicht in der Lage, ein Positron zu binden, da die Energien des unpositronierten Moleküls tiefer sind als die des positronierten.

In (**Abb.4.3.5-1**) sind die Resultate zusätzlich graphisch dargestellt.

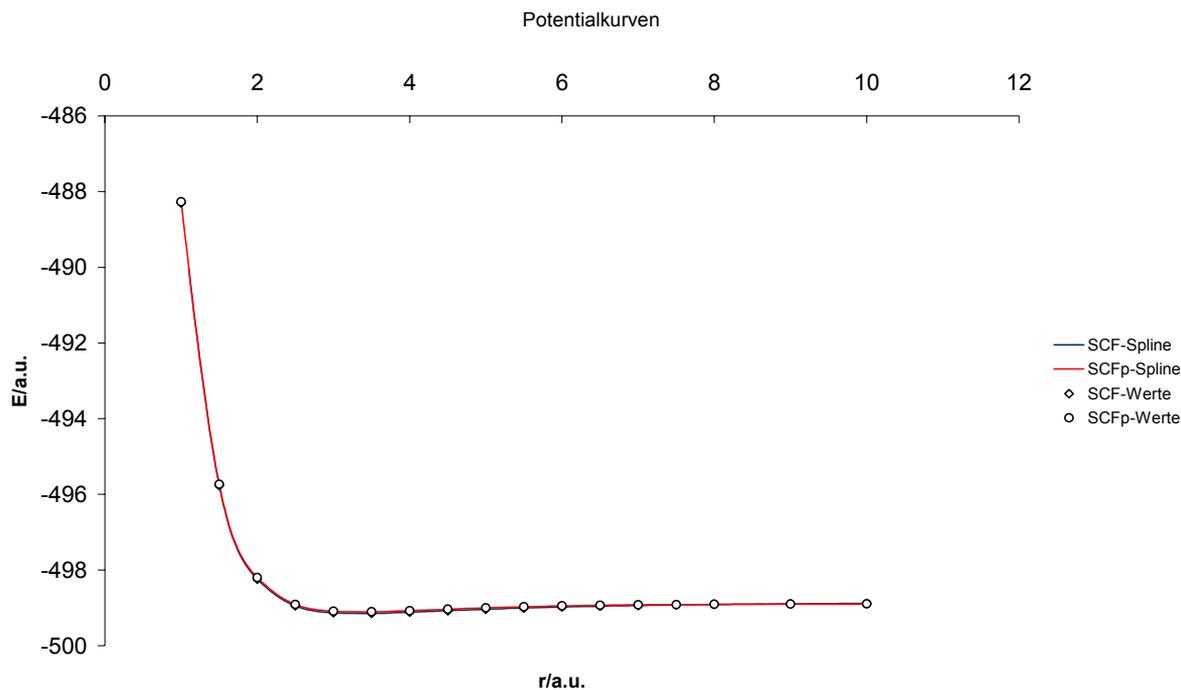


Abb.4.3.5-1

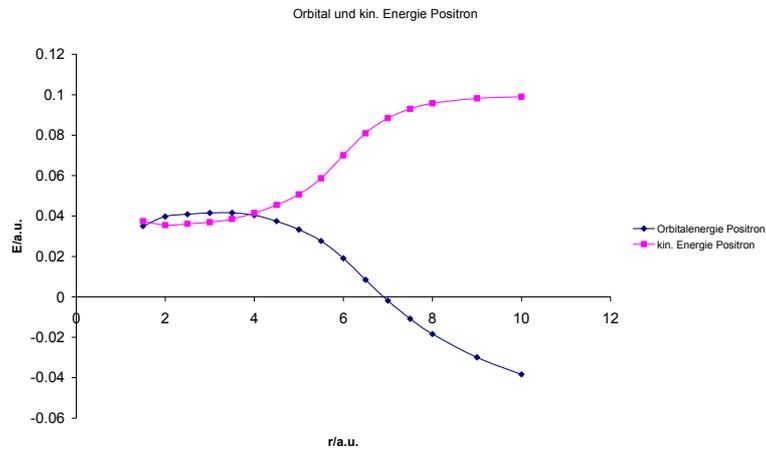
In (Tab.4.3.5-2) sind die Orbitalenergie, die kinetische Energie, sowie die Kern-Positron und die Elektron-Positron Wechselwirkung tabelliert.

<i>r/a.u.</i>	<i>Orbitalenergie/a.u.</i>	<i>kin. Energie/a.u.</i>	<i>Kern-Pos. WW/a.u.</i>	<i>Pos.-El. WW/a.u.</i>
1.50	0.034984203	0.037420767	3.647204649	-3.649641213
2.00	0.039787709	0.035476157	3.753834660	-3.749523108
2.50	0.040918830	0.036139847	3.827106929	-3.822327947
3.00	0.041505284	0.036966417	3.848886102	-3.844347235
3.50	0.041572708	0.038526788	3.920930546	-3.917884626
4.00	0.040387440	0.041435186	4.058019610	-4.059067356
4.50	0.037444444	0.045487554	4.224164541	-4.232207651
5.00	0.033270266	0.050694616	4.404559640	-4.421983990
5.50	0.027656132	0.058663783	4.632203318	-4.663210969
6.00	0.019091716	0.070009650	4.884510158	-4.935428091
6.50	0.008437319	0.080917376	5.067281283	-5.139761340
7.00	-0.001863484	0.088438032	5.162419703	-5.252721219
7.50	-0.010849865	0.093034298	5.204234305	-5.308118468
8.00	-0.018381040	0.095745144	5.218347296	-5.332473479
9.00	-0.029927878	0.098244908	5.211763913	-5.339936699
10.0	-0.038348125	0.099002324	5.189187814	-5.326538263

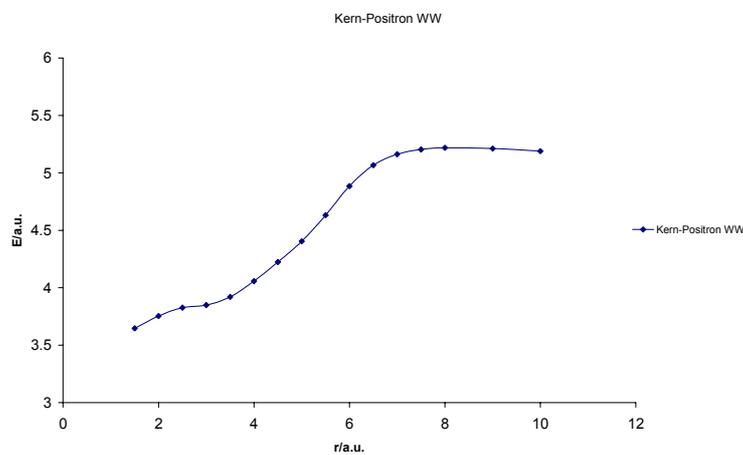
Tab.4.3.5-2

Die positiven Orbitalenergien weisen ebenfalls darauf hin, dass CH<sub>3</sub>Cl nicht in der Lage ist, ein Positron zu binden. Negative Orbitalenergien treten erst bei einer massiven Verzerrung der Gleichgewichtenergie auf.

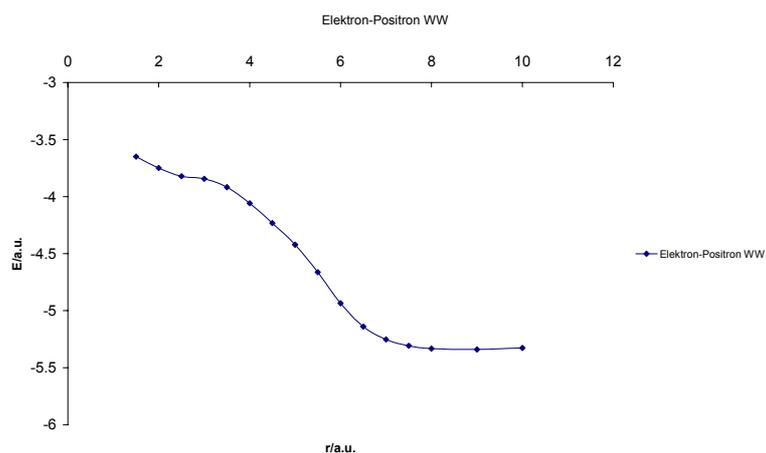
In (*Abb.4.3.5-2.a-c*) sind die Resultate zusätzlich graphisch dargestellt und in (*Abb.4.3.5-2.d*) die Abhängigkeit der Orbitalenergie vom Dipolmoment.



**Abb.4.3.5-2.a**



**Abb.4.3.5-2.b**



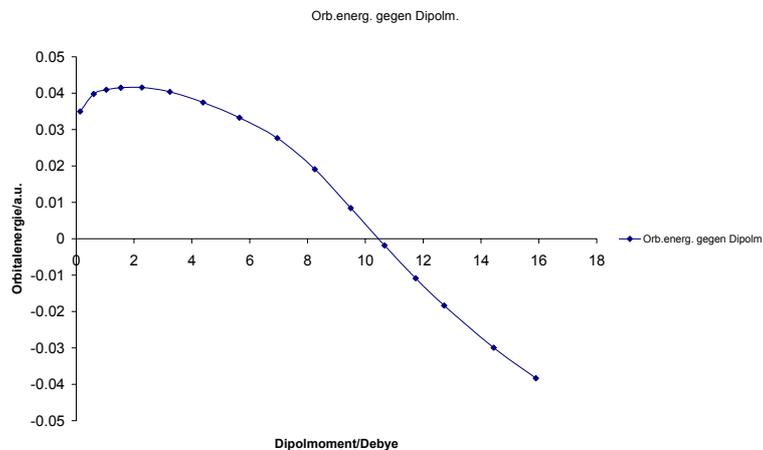
**Abb.4.3.5-2.c**

Wie man (*Abb.4.3.5-2.a*) entnehmen kann, bleibt die Orbitalenergie bei kleinen internuklearen Abständen nahezu konstant und nimmt bei ca.  $r=4.00$  a.u. stark ab, wobei die Abnahme gegen grosse Abstände hin abflacht.

Die kinetische Energie bleibt zunächst ebenfalls mehr oder weniger konstant und nimmt bei ca.  $r=4.00$  a.u. stark zu und geht bei ca.  $r=8.00$  au wieder in einen konstanten Wert über.

In (*Abb.4.3.5-2.b*) sieht man, dass die Kern-Positron Wechselwirkung zuerst nur langsam, bei ca.  $r=4.00$  a.u. stark zunimmt und bei ca.  $r=8.00$  a.u. in einen konstanten Wert übergeht. In gleicher Weise, wie (*Abb.4.3.5-2.c*) zeigt, nimmt die Elektron-Positron Wechselwirkung erst langsam, bei ca.  $r=4.00$  a.u. stark ab und geht letztlich bei ca.  $r=8.00$  a.u. in einen konstanten Wert über.

(*Abb.4.3.5-2.d*) letztlich zeigt, wie die Orbitalenergie bei kleinen Dipolmomenten fast konstant ist, um schliesslich stark abzunehmen.



*Abb.4.3.5-2.d*

Bei kleinen internuklearen Abständen hat die Positronenwelle ihre grössten Koeffizienten auf den  $3s$  und  $3p_z$ -Orbitalen des Natriums, sowie auf der  $3-$  und  $4p_z$  des Chlors und den  $1-$  und  $2s$ -Orbitalen des Wasserstoffs. Das Positron befindet sich also über das ganze Molekül verteilt. Somit ist die Kern-Positron und die Elektron-Positron Wechselwirkung relativ klein. Mit zunehmendem Abstand gewinnt der Koeffizient des  $3s$ -Orbitals des Chlors an Bedeutung, während die anderen zusehends abnehmen. Bei grossen Abständen ist der Koeffizient des  $4s$ -Orbitals des Chlors der grösste, während die übrigen lediglich noch artefaktisch vorhanden sind. Durch diese Lokalisierung auf das Chlor nimmt einerseits die Kern-Positron , andererseits die Elektron-Positron Wechselwirkung zu, da sich das Positron auf dem Kern mit der höchsten Kernladung befindet und dieser eine hohe Elektronendichte aufweist.

(*Abb.4.3.5-3*) zeigt die Überlappung der Positronenwelle mit den tiefsten Lösungen des elektronischen Hamiltonoperators. Es wurden wiederum nur solche Funktionen dargestellt, welche eine von null verschiedene Überlappung aufweisen.

Während bei kleinen Abständen die vierte Funktion, welche ein Gemisch aus den 2- und 3s-Orbitalen des Kohlenstoffs, sowie dem  $2p_z$  des Chlors und den 1s-Orbitalen der Wasserstoffe darstellt, die grösste Überlappung aufweist, vollzieht sich gegen mittlere Abstände ein Wechsel zur fünften Funktion, welche hauptsächlich aus dem 2s-Orbital des Kohlenstoffs und dem 3s-Orbital des Chlors besteht. Durch die grösser werdende Wechselwirkung mit einer lokalisierten Funktion steigt die Elektron-Positron Wechselwirkung. Bei grossen Abständen wiesen die sechste und siebte Funktion die grösste Überlappung auf, wobei erstere dem 3s-Orbital des Chlors und zweitere dem  $3p_z$  des Chlors entsprechen und erstere die grössere Überlappung aufweist. Durch die hohe Elektronendichte steigt die Elektron-Positron Wechselwirkung.

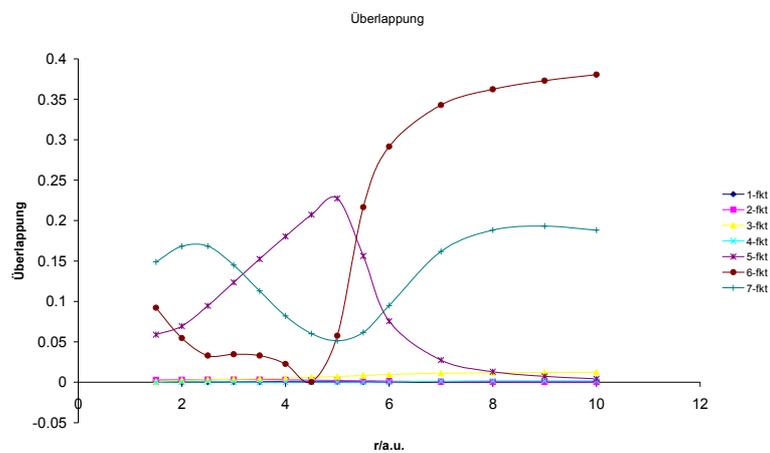


Abb.4.3.5-3

(Abb.4.3.5-4) zeigt noch den Verlauf der Koeffizienten der Positronenwelle. Auch hier ist die Lokalisierung auf des 4-s Orbital des Chlors ersichtlich.

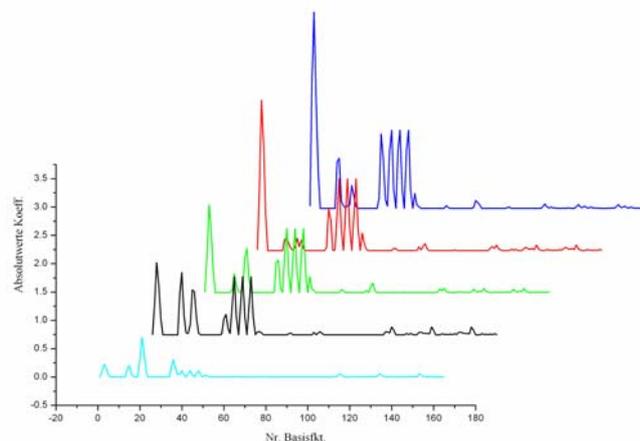


Abb.4.3.5-4

In (*Tab.4.3.5-3*) sind die Energien des positronierten und unpositronierten Moleküls CH<sub>3</sub>F tabelliert.

<i>r/a.u.</i>	<i>E-SCF/a.u.</i>	<i>E-SCF<sub>p</sub>/a.u.</i>	$\Delta E$ / <i>a.u.</i>
1.00	-133.8449643	-133.8224657	-0.022498548
1.50	-138.1405995	-138.1096064	-0.030993070
2.00	-138.9736883	-138.9359553	-0.037733005
2.50	-139.1042100	-139.0659649	-0.038245117
3.00	-139.0765608	-139.0404016	-0.036159212
3.50	-139.0192624	-138.9871499	-0.032112486
4.00	-138.9647980	-138.9388587	-0.025939333
4.50	-138.9200413	-138.9015666	-0.018474755
5.00	-138.8847868	-138.8743888	-0.010397965
5.50	-138.8572146	-138.8553851	-0.001829494
6.00	-138.8354944	-138.8424713	0.006976917
6.50	-138.8181610	-138.8337160	0.015555022
7.00	-138.8041283	-138.8276619	0.023533510
7.50	-138.7926099	-138.8233529	0.030742972
8.00	-138.7830391	-138.8201997	0.037160671
9.00	-138.7681810	-138.8160171	0.047836114
10.0	-138.7573027	-138.8133997	0.056097044
<i>r<sub>min</sub>/a.u.</i>	2.6358	2.6395	
<i>E<sub>min</sub>/a.u.</i>	-139.1141	-139.0762	

*Tab.4.3.5-3*

Der berechnete internukleare Abstand bei minimaler Energie von  $r=2.6358$  a.u. stimmt mit dem experimentellen Abstand<sup>54</sup> von  $r=2.6144$  a.u. auf ca. 0.8 % genau überein. Das positronierte Molekül weist demgegenüber einen um ca. 0.1 % grösseren Abstand auf. Hierfür wurden ebenfalls keine Literaturangaben gefunden.

Wie man (*Tab.4.3.5-3*) entnehmen kann, ist CH<sub>3</sub>F bei internuklearen Abständen bis ca.  $r=5.5$  a.u. nicht in der Lage ein Positron zu binden. Bei grösseren Abständen ist dies zwar möglich, entspricht jedoch einer enormen Verzerrung der Gleichgewichtsgeometrie.

In (*Abb.4.3.5-5*) sind die Resultate zusätzlich graphisch dargestellt. Das vermeintliche Maximum bei  $r=2.00$  a.u. ist auf den Spline zurückzuführen und hat keine physikalische Relevanz.

(*Tab.4.3.5-4*) zeigt die Orbitalenergie, die kinetische Energie, sowie die Kern-Positron und Elektron-Positron Wechselwirkung. Auch hier zeigt sich, dass erst ab einem internuklearen Abstand von ca.  $r=5.50$  a.u. eine bindende Wechselwirkung auftritt, da erst ab diesem Abstand negative Orbitalenergien vorkommen.

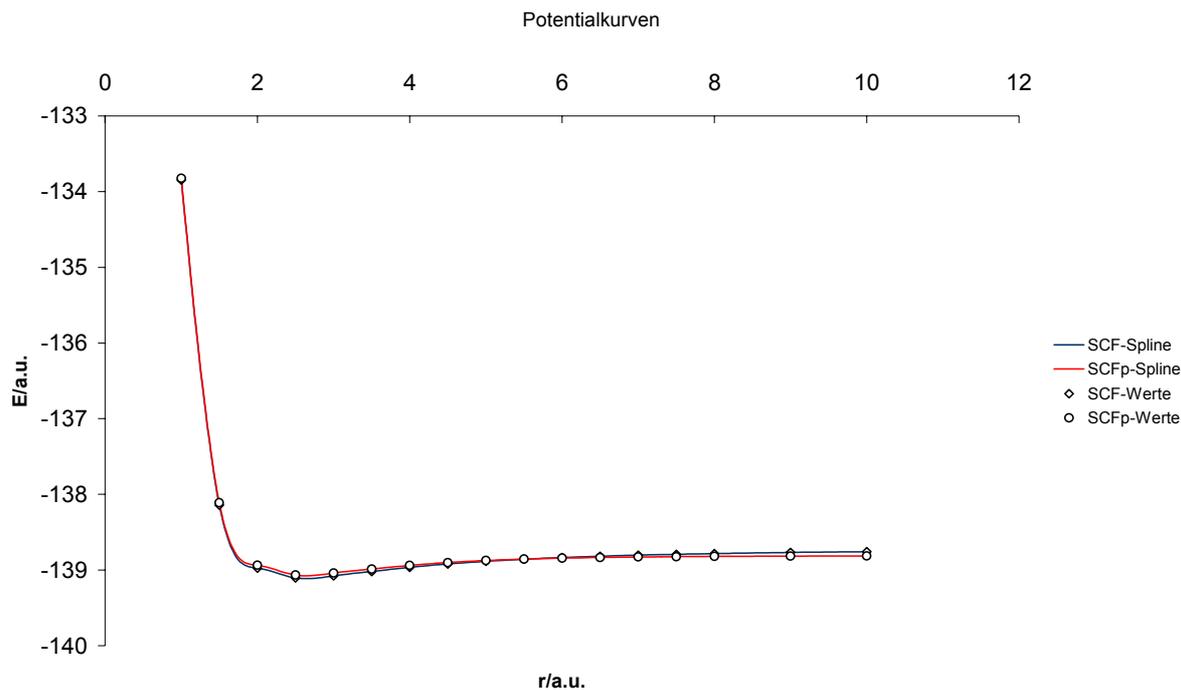
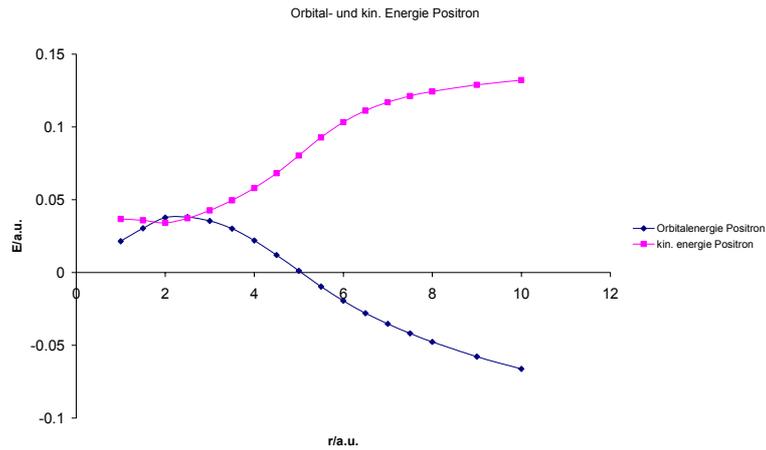


Abb.4.3.5-5

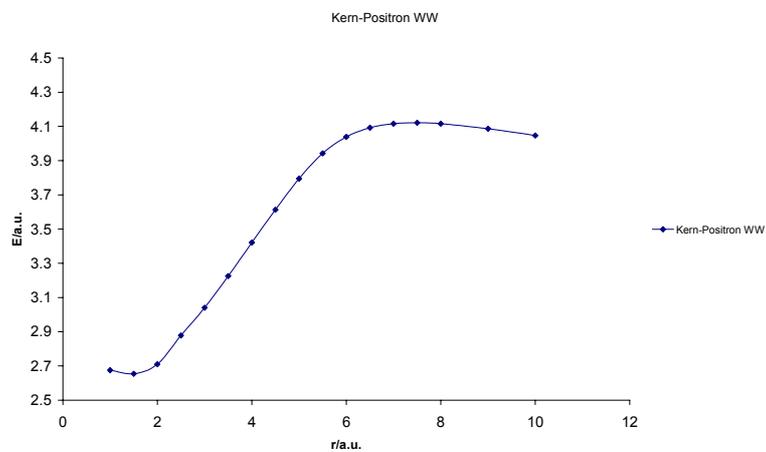
$r/a.u.$	Orbitalenergie/a.u.	kin. Energie/a.u.	Kern-Pos. WW/a.u.	Pos.-El. WW/a.u.
1.00	0.021510393	0.036726815	2.675119005	-2.690335426
1.5.	0.030361772	0.035842668	2.654559186	-2.660040083
2.00	0.037654482	0.034130137	2.709593703	-2.706069358
2.50	0.038079463	0.037260092	2.878216663	-2.877397292
3.00	0.035388191	0.042632191	3.040683584	-3.047927584
3.50	0.030131302	0.049554097	3.224967956	-3.244390752
4.00	0.021990410	0.058045439	3.421267926	-3.457322955
4.50	0.011986993	0.068201481	3.612815996	-3.669030484
5.00	0.001113941	0.080339463	3.794586715	-3.873812237
5.50	-0.009649218	0.092787524	3.942206548	-4.044643290
6.00	-0.019423684	0.103297288	4.039058085	-4.161779056
6.50	-0.027935584	0.111213948	4.092117730	-4.231267262
7.00	-0.035326030	0.116984543	4.115804841	-4.268115415
7.50	-0.041848090	0.121228557	4.121414088	-4.284490736
8.00	-0.047675191	0.124403075	4.115741380	-4.287819647
9.00	-0.057808547	0.128862542	4.086105408	-4.272776497
10.0	-0.066290084	0.132154738	4.046950313	-4.245395135

Tab.4.3.5-4

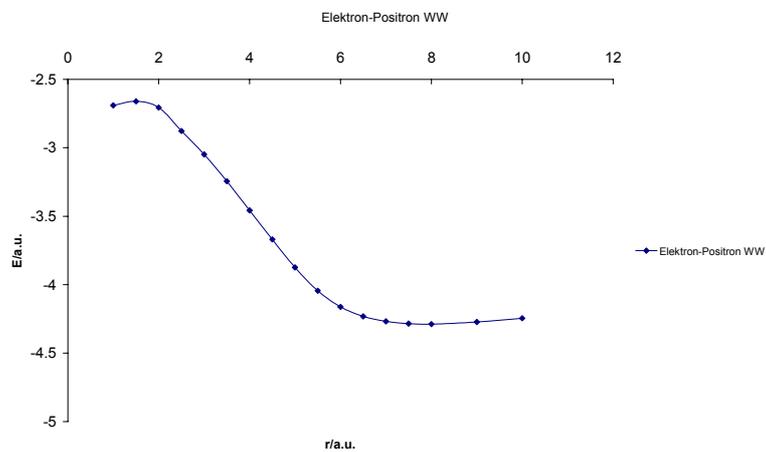
In (Abb.4.3.5-6.a-c) sind die Resultate graphisch dargestellt und (Abb.4.3.5-6.d) zeigt die Abhängigkeit der Orbitalenergie vom Dipolmoment.



**Abb.4.3.5-6.a**



**Abb.4.3.5-6.b**



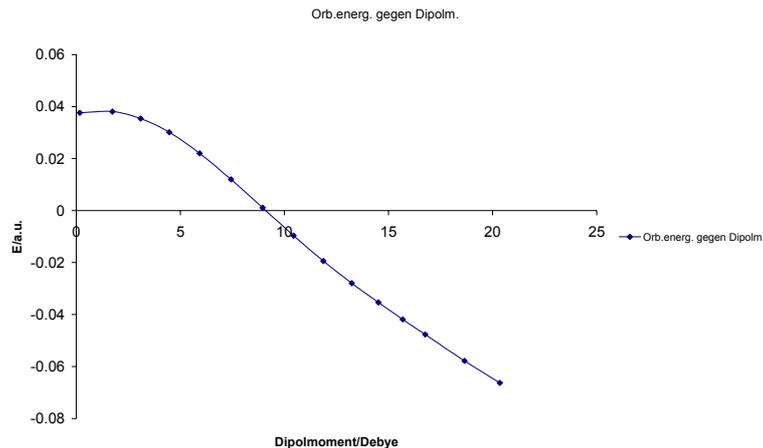
**Abb.4.3.5-6.c**

Aus (**Abb.4.3.5-6.a**) sieht man, dass die Orbitalenergie ab einem internuklearen Abstand von ca.  $r=2.00$  a.u. nur geringfügig, ab ca.  $r=4.00$  a.u. dann rasch abnimmt und gegen grosse Abstände hin die Abnahme abflacht.

Die kinetische Energie ist bis ca.  $r=4.00$  a.u. praktisch konstant, nimmt danach stark zu, wobei die Zunahme gegen grosse Abstände hin abflacht.

Die Kern-Positron Wechselwirkung, wie (*Abb.4.3.5-6.b*) zeigt, nimmt ab einem internuklearen Abstand von ca.  $r=2.00$  a.u. steil zu und erreicht bei ca.  $r=7.00$  a.u. ein Maximum und nimmt anschliessend leicht ab. Aus (*Abb.4.3.5-6.c*) zeigt, dass sich die Elektron-Positron Wechselwirkung mit, Ausnahme des Vorzeichen, gleich verhält wie die Kern-Positron Wechselwirkung.

Aus (*Abb.4.3.5-6.d*) ist ersichtlich, dass die Orbitalenergie bis zu einem Dipolmoment von ca. 3.00 Debye beinahe konstant bleibt und danach praktisch linear zum Dipolmoment abnimmt.



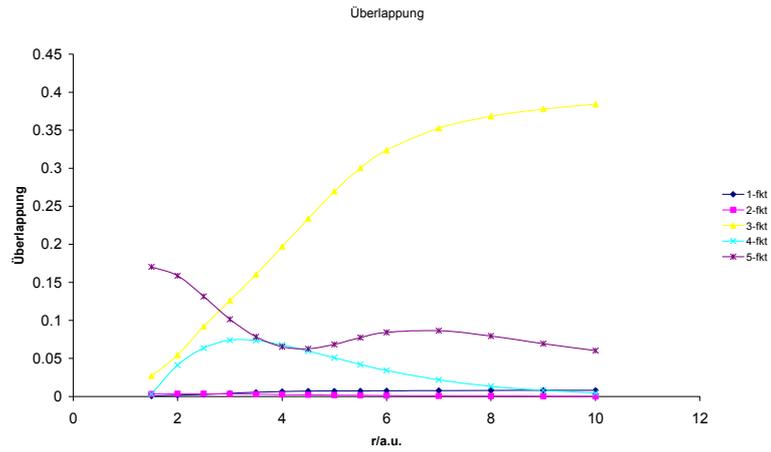
*Abb.4.3.5-6.d*

Bei kleinen internuklearen Abständen besitzt die Positronenwelle ihre grössten Koeffizienten auf den 3s-Orbitalen des Kohlenstoffs und den 2s-Orbitalen der Wasserstoffatome. Mit zunehmendem Abstand wird der Koeffizient des 3s-Orbitales des Fluors grösser. Aufgrund des grösseren Koeffizienten gegenüber dem 3s des Kohlenstoffs, nimmt somit die kinetische Energie zu. Da die Kernladung des Fluors grösser ist als diejenige des Kohlenstoffs, nimmt auch die Kern-Positron Wechselwirkung zu. Bei sehr grossen Abständen nimmt der Koeffizient des 3s-Orbitals des Fluors zwar ein wenig zu, die übrigen stabilisieren, womit die kinetische Energie noch steigt, die Kern-Positron Wechselwirkung sich aber stabilisiert.

(*Abb.4.3.5-7*) zeigt die Überlappung der tiefsten Lösungen des elektronischen Hamiltonoperators mit der Positronenwelle. Wiederum wurden nur Überlappungen verschieden von null dargestellt.

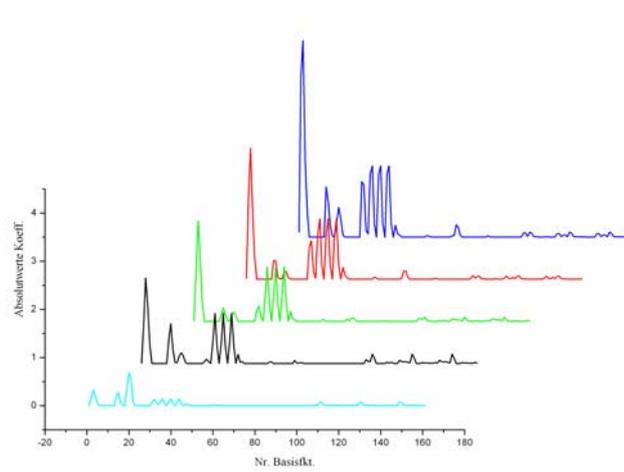
Während bei kleinen internuklearen Abständen die fünfte Funktion die grösste Überlappung aufweist, welche im wesentlichen dem  $2p_z$ -Orbital des Fluors entspricht, nimmt die Überlappung der dritten Funktion rasch überhand. Diese entspricht fast vollständig dem 3s-Orbital des Fluors.

Dadurch nimmt mit grösser werdendem internuklearem Abstand die Elektron-Positron Wechselwirkung aufgrund der höheren Elektronendichte zu.



**Abb.4.3.5-7**

(Abb.4.3.5-8) zeigt den Verlauf der Koeffizienten der Positronenwelle. Hierbei sieht man, wie eine Lokalisierung auf dem 3-s Orbital des Fluors stattfindet.



**Abb.4.3.5-8**

- <sup>37</sup>A.Szabo, N.S.Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Dover, p.40
- <sup>38</sup>A.Szabo, N.S.Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Dover, p.41
- <sup>39</sup>A.Szabo, N.S.Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Dover, p.43 ff
- <sup>40</sup>F.L.Pilar, Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill, 1968, p.268 ff
- <sup>41</sup>A.Szabo, N.S.Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Dover, p.50
- <sup>42</sup>A.Szabo, N.S.Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Dover, p.45
- <sup>43</sup>R.G.Parr, The Quantum Theory of Molecular Structure, W.A.Benjamin, 1964, p.23
- <sup>44</sup>R.G.Parr, The Quantum Theory of Molecular Structure, W.A.Benjamin, 1964, p.23
- <sup>45</sup>R.G.Parr, The Quantum Theory of Molecular Structure, W.A.Benjamin, 1964, p.21
- <sup>46</sup>R.G.Parr, The Quantum Theory of Molecular Structure, W.A.Benjamin, 1964, p.24
- <sup>47</sup>R.G.Parr, The Quantum Theory of Molecular Structure, W.A.Benjamin, 1964, p.25 ff
- <sup>48</sup>R.G.Parr, The Quantum Theory of Molecular Structure, W.A.Benjamin, 1964, p.26 ff
- <sup>49</sup>R.G.Parr, The Quantum Theory of Molecular Structure, W.A.Benjamin, 1964, p.30
- <sup>50</sup>M.Mella, G.Morosi, D.Bressanini, S.Elli, J.Chem.Phys, **113**, 6154 (2000)
- <sup>51</sup>O.H.Crawford, W.R.Garrett, J. Chem. Phys. **66**, 4968 (1977)
- <sup>52</sup>R. D. Nelson Jr., "Selected Values of electric dipole moments for molecules in the gas phase" NSRDS-NBS10, 1967
- <sup>53</sup>P.O.Widmark, P.A.Malmqvist, B.O.Roos, Theor. Chim. Acta, **77**, 291 (1990)
- <sup>54</sup>Huber, K.P.; Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules,, Van Nostrand Reinhold Co., 1979
- <sup>55</sup> Herzberg, G., Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules, Van Nostrand, New York, 1966
- <sup>56</sup>H.A.Kurtz, K.D.Jordan, J.Chem.Phys. **75**, 1876 (1981)
- <sup>57</sup>M.Mella, G.Morosi, J.Chem.Phys **113**, 6154 (2000)
- <sup>58</sup>JL Duncan, DC McKean, PD Mallinson, RD McCulloch, Spectra of CHD<sub>2</sub>Cl and CHD<sub>2</sub>CCH and the geometries of Methyl Chloride and Propyne" J. Mol. Spec. 46, 232-239, 1973

## **5 Zusammenfassung und Ausblicke**

Die gewählte Methode eignet sich qualitativ, Voraussagen bezüglich des Vorhandenseins gebundener Zustände eines Molekül-Positron Komplexes zu treffen. Die erhaltenen Resultate müssen jedoch mit Vorsicht genossen werden. Einerseits führt die SCF-Methode je nach Molekül zur falschen Dissoziation, sodass nur Resultate um den Gleichgewichtsabstand zu qualitativen Interpretation herangezogen werden dürfen, andererseits wird mit der SCF-Methode die Art und Weise wie ein Positron zu einem Molekül kommt nicht berücksichtigt. Die kinetische Energie, welche ein Positron gegenüber einem Molekül hat, bestimmt ebenfalls, ob ein gebundener Zustand überhaupt verwirklicht werden kann. Die allfällig vorhandene Überschussenergie muss durch irgendeinen Mechanismus, sei dies durch Abgabe an einen Drittkörper oder Emission, abgeleitet werden. Es ist also durchaus denkbar, dass ein Molekül-Positron Komplex theoretisch existiert, bedingt durch die experimentellen Bedingungen jedoch nicht beobachtet werden kann.

Die erhaltenen Resultate sind wegen der spärlich vorhandenen experimentellen Daten schwer in einen Kontext zu stellen. Einzig LiH, für welches ab initio Berechnungen bestehen, kann zumindest zu Vergleichszwecken zugezogen werden. Die unter<sup>59</sup> berechneten Daten für den internuklearen Abstand für positroniertes LiH von  $r=3.165$  a.u. stimmen mit dem in dieser Arbeit berechneten Abstand von  $r=3.1085$  a.u. auf ca. 1.8 % genau überein. Die in<sup>59</sup> berechnete Orbitalenergie des Positrons von 0.16 eV stimmt mit der in dieser Arbeit berechneten Orbitalenergie von 0.158 eV ebenfalls auf 1.2 % genau überein. Es darf also davon ausgegangen werden, dass die verwendete Methode für Testzwecke ausreichend genaue Vorhersagen über das Vorhandensein gebundener Zustände um den Gleichgewichtsabstand zulässt.

Die unter<sup>60</sup> formulierte Regel, dass ein Molekül ab einem Dipolmoment von ca. 2.0 Debye ein Elektron, somit auch ein Positron, binden kann, konnte weder beobachtet, noch nicht beobachtet werden. Dies dürfte jedoch hauptsächlich auf die gewählte Methode zurückzuführen sein und nicht als Negativbeweis betrachtet werden.

In (Tab.5-1) sind die Resultate aus **Kap. 4.3** nochmals zusammengefasst.

<i>Molekül</i>	<i>E-SCF/a.u.</i>	<i>r<sub>min</sub>/a.u.</i>	<i>Δr / %</i>	<i>Orb.energ/a.u.</i>
H <sub>2</sub>	-1.1322	0.6879		
H <sub>2</sub> +Pos.	-1.0937	0.6871	-0.1	0.038450
HF	-100.0730	1.6546		
HF+Pos.	-100.0325	1.6549	0.01	0.040380
H <sub>2</sub> O	-76.0670	106.0 <sup>a</sup>		
H <sub>2</sub> O+Pos.	-76.0278	107.0 <sup>a</sup>	0.9 <sup>a</sup>	0.039121
LiH	-7.9864	3.0352		
LiH+Pos.	-7.9907	3.1085	2.4	-0.005806
LiF	-106.9925	2.9189		
LiF+Pos.	-106.9967	2.9984	2.7	-0.005854
NaCl	-621.4576	4.5352		
NaCl+Pos.	-621.4650	4.6425	2.4	-0.008977
NaF	-261.3804	3.6665		
NaF+Pos.	-261.3963	3.7415	2.0	-0.014980
NaH	-162.3911	3.6352		
NaH+Pos.	-162.4011	3.7749	3.8	-0.012790
NaOH	-237.3450	3.6871		
NaOH+Pos.	-237.3475	3.7467	1.6	-0.001399
CH <sub>3</sub> Cl	-499.1465	3.3804		
CH <sub>3</sub> Cl+Pos.	-499.1048	3.3810	0.02	0.041570
CH <sub>3</sub> F	-139.1141	2.6358		
CH <sub>3</sub> F+Pos.	-139.0762	2.6395	0.1	0.038080

*Tab.5-1*

<sup>a</sup> in Grad angegeben

Die Tatsache, dass sowohl die Werte der relativen Abstandsänderung bei negativer Orbitalenergie des Positrons in der gleichen Grössenordnung liegen, zwischen 1.6 und 3.8 %, sowie diejenigen bei positiver Orbitalenergie, zwischen 0.01 und 0.1 %, lässt den Resultaten doch eine gewisse Glaubwürdigkeit zukommen.

Inwieweit jedoch die Berechnungen sich von der Wirklichkeit unterscheiden, im besten Fall diese sogar bis auf einige wenige Prozente genau wiedergeben, kann einzig durch experimentelle Messungen bestätigt oder verworfen werden.

Da die in dieser Arbeit verwendete Methode keinerlei Korrelationseffekte berücksichtigt, wäre es für eine zukünftige Arbeit von Interesse, diese auf diversen Stufen in die Berechnungen miteinzubauen.

Gerade für die, bei negativer Orbitalenergie des Positrons, beobachtete Verlängerung des internuklearen Abstandes und die Lage des Gleichgewichtsabstandes wäre es äusserst interessant zu beobachten, welchen Effekt das Miteinbeziehen der Elektronenkorrelation haben würde. Da eine volle CI bei den meisten Systemen aus praktischen Gründen nicht durchführbar ist, wäre beispielsweise in betracht zu ziehen, einzig die Valenzelektronen voll zu korrelieren, während die Rumpfelektronen eingefroren werden. Eine andere Möglichkeit bestünde darin, Paaranregungen der Elektronen durchzuführen, sodass sich die Grösse der CI-Matrix in Grenzen hält. Es besteht auch die Möglichkeit, die elektronische Wellenfunktion zu belassen und einzig dem Positron die Möglichkeit zu geben, auch angeregte Zustände zu belegen.

Etwas komplizierter und auch zeitraubender wäre die gleichzeitige Paaranregung und Positronanregung, indem man ausgehend von der Grundzustandskonfiguration, d.h. der tiefsten SCF-Lösung, Terme beliebiger Anregung beimischt. Für ein System mit vier Elektronen, wie beispielsweise LiH, würde dies in Raumorbitalen  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  für die Elektronen und  $\phi$  für das Positron, wie folgt aussehen,

$$\left| \Psi = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \rangle \phi + \sum_{k>1}^l c_k \sum_{i \neq 2}^m \sum_{j \neq 1}^n c_{ij} |\varphi_i \bar{\varphi}_i \varphi_j \bar{\varphi}_j \rangle \phi_k \right|$$

wobei die Koeffizienten  $c_k$  und  $c_{ij}$  mittels der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie<sup>61</sup> für die erste Iteration abgeschätzt werden müssten.

Eine weitere Möglichkeit bestünde darin, zusätzlich die Polarisierbarkeit der Elektronenwolke parametrisch als Polarisationspotenzial in den Hamiltonoperator mit einzubeziehen.

Letztendlich, für sehr feine Korrekturen der Energie, müsste noch in betracht gezogen werden, dass das Positron einen Spin hat und somit zu den Elektronen eine Spin-Kopplung stattfindet. Bei offenschaligen Systemen spielt es durchaus eine Rolle, wie der Spin des Positrons zu den Elektronenspins steht.

<sup>59</sup>H.A.Kurtz, K.D.Jordan, J.Chem.Phys. **75**, 1876 (1981)

<sup>60</sup>O.H.Crawford, W.R.Garrett, J. Chem. Phys. **66**, 4968 (1977)

<sup>61</sup>A.Szabo, N.S.Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Dover, p.326

## **6 Publikationsverzeichnis**

- M. Jungen, M. Lehner, R. Guérout and J. Stalder, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 1666-1671, **Collision of excited Na atoms with, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O molecules. Surface-hopping calculation of the Na(3p) fine structure population**
- R. Goldstein, C. Figl, J. Grosser, O. Hoffmann, M. Jungen, J. Stalder and F. Rebentrost, *J. Chem. Phys.*, 2004, **18**, 8769-8774, **Collisiion photography: Imaging of atom – molecule collision**

## **7 Curriculum vitae**

24. Januar 1977	geboren als Sohn von Dora und Anton Stalder in Olten
1984-1989	Besuch der Primarschule in Neuendorf
1989-1997	Besuch der Kantonsschule Hardwald in Olten
24. Januar 1997	Matura Typus A an der Kantonsschule Hardwald
1997-2001	Studium der Chemie an der Universität Basel
1998-2000	Wahlfachstudium der Physik an der Universität Basel
17. Oktober 2001	Diplom für Chemie an der Universität Basel
2001-2004	Assistent für Physikalische Chemie und Mathematik für Studierende der Chemie
18. November 2004	Promotion an der Universität Basel bei Prof. Dr. Martin Jungen

Während meiner Ausbildung habe ich Lehrveranstaltungen folgender Dozenten der Universität Basel besucht:

Prof. Dr. Edwin Constable, Prof. Dr. Bernhard Giese, Prof. Dr. Markus Grote, Prof. Dr. Hauser Peter, Prof. Dr. Housecroft Catherine, Prof. Dr. Hanspeter Huber, Prof. Dr. Hans-Christoph Im Hof, Prof. Dr. Martin Jungen, Prof. Dr. Kaden Thomas, Prof. Dr. John Paul Maier, Prof. Dr. David Masser, Prof. Dr. Wolfgang Meier, PD Dr. Heini Mühry, Prof. Dr. Michael Oehme, Prof. Dr. Christian Schönenberger, Prof. Dr. Urs Séquin, Prof. Dr. Helmut Sigel, Prof. Dr. Peter Strazewsky, Prof. Dr. Dirk Trautmann, PD Dr. Angelo Vedani, Prof. Dr. Hans-Jakob Wirz, Prof. Dr. Wolf-Dietrich Woggon