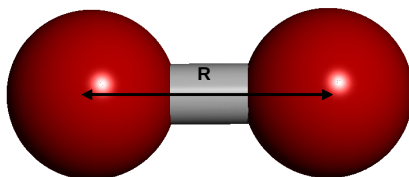


Atom- és molekulaállapotok korrelációja

Ebben a fejezetben azt vizsgáljuk meg, hogy miként változnak egy azonos magú kétetomos molekula energia nívói és sajátállapotai miközben a molekula atomjai közötti R távolságot változtatjuk.

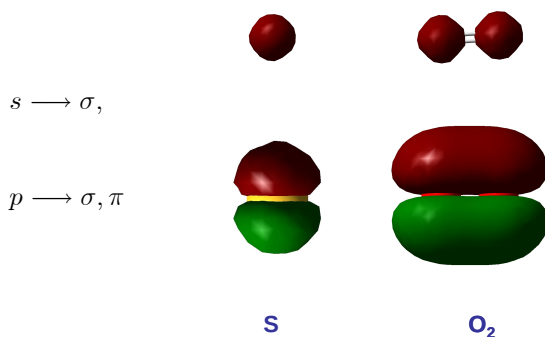


Vizsgálatunkat kiterjesztjük olyan szélsőséges esetekre is mint az $R = 0$ (egyesített atom esete) és az $R = \infty$ (szeparált atomok esete). A fenti ábrán egy oxigén molekula látható. Ebben az esetben az egyesített atom a 16-os rendszámú kén (S) lesz, a szeparált atomok pedig különálló oxigén atomok.

Kapcsolat az atom és molekulaállapotok között

Vizsgáljuk az állapotok átalakulását a két szélsőséges esetben.

Amikor az egyesített atom magját szétválasztjuk a rendszer szimmetriája gömbiről hengersizmetriára változik. Ezzel az impulzusmomentum négyzete nem lesz többé megmaradó mennyiség, viszont az impulzus momentum molekulatengely irányú komponense igen. Így az l_z m sajátértékéhez tartozó atompályák a molekula l_z operátorának $\lambda = m$ sajátértékéhez tartozó sajátállapotába mennek át:



Az így kapott pályák jelölésére az $1s\sigma_g, 2s\sigma_g, 2p\sigma_u, 2p\pi_u$ konvenciót használják, ahol elől az egyesített atom pályája, hátul pedig a molekula állapot jele áll. Szétválasztáskor megmarad az inverziós szimmetria is, azaz az s, d pályák páros (g:gerade) a p, f pályák pedig páratlan (u:ungerade) állapotokba mennek át

$$s \longrightarrow \sigma_g, \quad p \longrightarrow \sigma_u, \pi_u.$$

Amikor két szeparált atomból molekula lesz "bekapcsolódik" a szimmetria. Az atompályákból ennek a szimmetriának megfelelő kombinációkat kell képeznünk. Az inverzió miatt a kombinációban ugyanolyan mágneses kvantumszámú pályák szerepelnek. A kapott molekula pályákat úgy nevezzük el, hogy előre írjuk a molekulapálya jelét majd utána az atompályák jelét amiből a molekulapályát kaptuk:

$$\sigma_g 2s = 2s_A + 2s_B$$

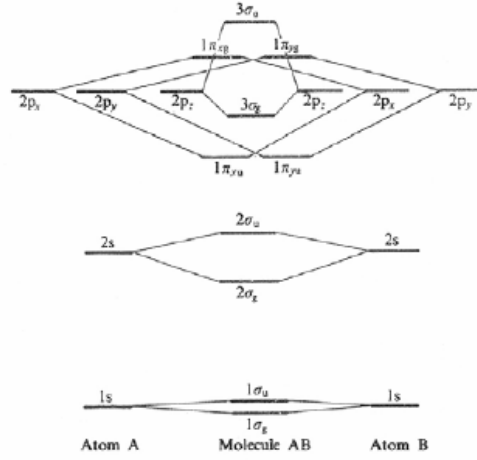
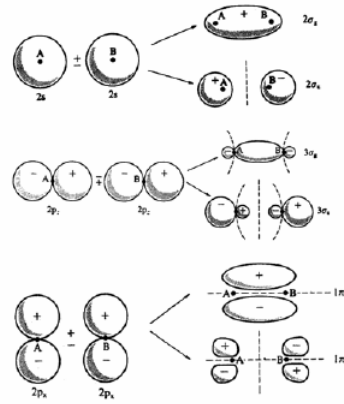
$$\sigma_u 2s = 2s_A - 2s_B$$

$$\sigma_g 2p_z = 2p_{zA} + 2p_{zB}$$

$$\sigma_u 2p_z = 2p_{zA} - 2p_{zB}$$

$$\pi_g 2p_x = 2p_{xA} + 2p_{xB}$$

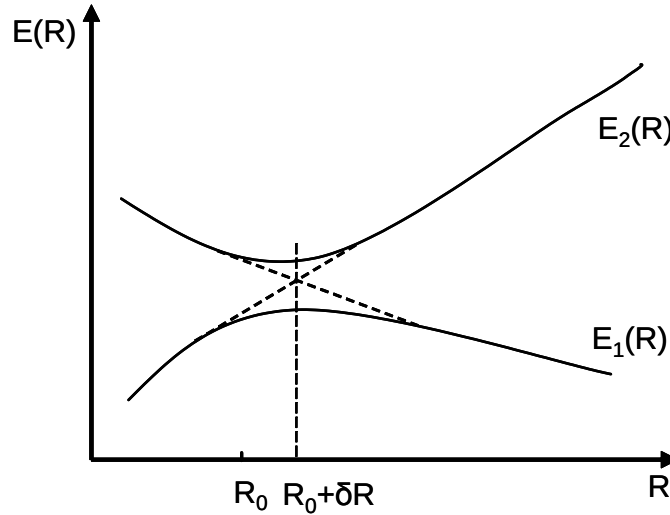
$$\pi_u 2p_x = 2p_{xA} - 2p_{xB}$$



Most arra kerestünk választ, hogy a két fenti esetben kapott molekulapályákat hogyan feleltethetjük meg egymásnak. Ehhez szükségünk van az ún. Neumann-Wigner-féle nemkereszteződési szabályra.

Neumann-Wigner-féle nemkereszteződési szabály

Legyen $H(R)$ egy homonukleáris kétatomos molekula Hamilton oprátora, amelynek két sajátállapota Φ_1, Φ_2 a hozzájuk tartozó sajátértékek pedig $E_1(R), E_2(R)$. Tegyük fel, hogy ez a két görbe R_0 -ban közel kerül egymáshoz. Vizsgáljuk meg, hogy milyen feltételek mellett metszhetik egymást az $R_0 + \delta R$ helyen.



Fejtsük sorba a Hamilton operátort első rendig az R_0 körül:

$$H(R_0 + \delta R) = \underbrace{H(R_0)}_{H_0} + \underbrace{\left. \frac{dH}{dR} \right|_{R=R_0}}_W \delta R$$

Ha δR elegendően kicsi a probléma kezelhető perturbáció számítással. Mivel $E_1(R)$ és $E_2(R)$ közel esik egymáshoz illetve egyenlő is lehet, a degenerált perturbációszámítást kell alkalmaznunk. Vegyük fel a perturbált állapotot

$$\Phi = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2$$

alakban. A perturbációszámítás első rendjében

$$(H_0 + W)\Phi = E\Phi,$$

ami Φ iménti kifejezésének behelyettesítésével

$$c_1(E_1 + W - E)\Phi_1 + c_2(E_2 + W - E)\Phi_2 = 0.$$

Φ_1^*, Φ_2^* -gal szorozva majd integrálva

$$\begin{aligned} c_1(E_1 + W_{11} - E) + c_2W_{12} &= 0 \\ c_1W_{21} + c_2(E_2 + W_{22} - E) &= 0, \end{aligned}$$

ahol $W_{ij} = \langle \Phi_i | W | \Phi_j \rangle$. A triviálistól különböző megoldás létezésének feltétele, hogy

$$\begin{vmatrix} W_{11} + E_1 - E & W_{12} \\ W_{21} & E_2 + W_{22} - E \end{vmatrix} = 0.$$

A perturbált energiára (E) két megoldást kapunk

$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + W_{11} + W_{22}) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_1 - E_2 + W_{11} - W_{22})^2 + |W_{12}|^2},$$

kihasználtuk, hogy $W_{12} = W_{21}^*$. A két megoldás megegyezik, ha a diszkrimináns eltűnik:

$$E_1 - E_2 + W_{11} - W_{22} = 0 \text{ és } W_{12} = 0.$$

A két feltétel egy paraméter változtatásával általában nem kielégíthető, de ha az egyik ($W_{12} = 0$) szimmetria okokból teljesül a fennmaradó egy feltétel már teljesíthető. Vizsgáljuk meg, hogy

$$W_{12} = \langle \Phi_1 | W | \Phi_2 \rangle = 0$$

mikor teljesül automatikusan. W a totálszimmetrikus ábrázoláshoz tartozik mivel szimmetriája megegyezik a H operátor szimmetriájával. Így a W_{12} akkor lesz nulla, ha Φ_1 és Φ_2 különböző szimmetriájú. Ezt felhasználva a Neumann-Wigner-féle nemkeresztződési szabály (non-crossing rule) azt mondja ki, hogy az azonos szimmetriájú állapotokhoz tartozó energia görbék nem metszhetik egymást.

Korrelációs diagram

Az iménti szabályt felhasználva egymáshoz rendelhetjük a korábban kapott molekula állapotainkat:

