

Vorlesung theoretische Physik D

Prof. Dr. Wolf Gero Schmidt

SS 08

Inhaltsverzeichnis

1	Das Wasserstoffproblem	5
1.1	Schrödinger-Gleichung im Zentralfeld	5
1.2	Eigenzustände des Wasserstoffatoms	10
2	Aufhebung der l-Entartung in den Alkalien	14
2.1	Schalenstruktur empirisch	14
2.2	Abschirmung	16
3	Bahn- und Spin-Magnetismus	17
3.1	Exp. Befund	17
3.2	Mag. Moment der Bahnbewegung	18
3.3	Präzession und Orientierung im Magnetfeld	19
3.4	Spin und magnetisches Moment des Elektrons	20
3.5	Spin-Bahn-Kopplung und Feinstruktur des Spektrums	22
4	Atome im Magnetfeld (semiklassisch)	27
4.1	Elektronenspin-Resonanz	27
4.2	Zeeman-Effekt	27
5	Quantenmechanische Beschreibung des Elektronenspins	32
5.1	Zustandsvektoren, Spinoren	32
5.2	Spinoperatoren, Paulimatrizen	34
5.3	Spin im Magnetfeld	36
6	QM des Atoms im Magnetfeld	38
6.1	Minimale Kopplung	38
6.2	Normaler Zeeman-Effekt	39
6.3	Pauli-Gleichung und anomaler Zeeman-Effekt	40
7	Atome im elektrischen Feld	46

8	Dirac-Gleichung	48
9	Optische Übergänge	50
9.1	Zeitabhängige Störungstheorie	50
9.2	Fermis Goldene Regel	51
9.3	Auswahlregeln	53
10	Mehrelektronensysteme	55
10.1	Identische Teilchen	55
10.2	Fermionen	59
10.3	Das Heliumatom	62
10.4	Das Schalenmodell der Elektronenhülle	65
10.5	jj-Kopplung	67
11	Die chemische Bindung	69
11.1	Das Wasserstoffmolekülion H_2^+	69
11.2	Das H_2 -Molekül	76
11.2.1	Die Methode von Heitler-London	76
11.2.2	LCAO und andere Methoden	81
12	Die Hybridisierung (des Kohlenstoffs)	84
13	Molekülspektroskopie	89
13.1	Rotationsspektren (semiklassisch)	90
13.2	Rotations-Schwingungs-Spektren (semiklassisch)	93
13.3	QM von Rotationen und Schwingungen	97
13.4	Franck-Condon-Prinzip	101
14	Prototypische Moleküle	105
14.1	BeH_2	105
14.2	H_2O	107
14.3	NH_3	110

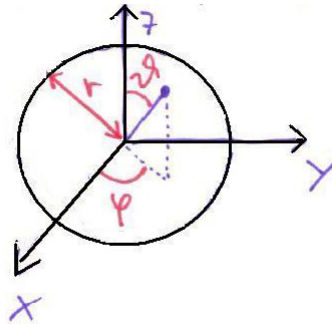
14.4 π -Elektronensysteme der Kohlenstoffs	111
14.4.1 Butadien mit Hückelmethode	111
14.4.2 Benzol C_6H_6	115
14.5 He_2 -Heliumdimer	117
14.6 Alkali-Cluster	118
15 Selbstkonsistenzverfahren	119
15.1 Hartree-Näherung	120
15.2 Hartree-Fock-Methode	124

Atom - und Molekülphysik

1 Das Wasserstoffproblem

1.1 Schrödingergleichung im Zentralfeld

Coulombpotential ist radialsymmetrisch \rightarrow rechnen in Polarkoordinaten



$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \vartheta$$

$m_p \gg m_e = m \Rightarrow$ Schwerpunkt fällt nahezu mit Kern zusammen

\rightarrow legen Koordinatenursprung in den zunächst als ortsfest angenommenen Kern

stationäre SG für Elektronenwellenfunktion Ψ :

$$\Delta \Psi(r, \vartheta, \varphi) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] \Psi(r, \vartheta, \varphi) = 0$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rightarrow \text{Kugelkoordinaten}$$

damit

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) \Psi = 0$$

Ansatz:

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y(\vartheta, \varphi)$$

in SG einsetzen:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) Y + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) R Y = - \left\{ \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) R + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} R \right\} \Big| \cdot \frac{r^2}{R Y}$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V) = - \frac{1}{Y} \left\{ \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right\}$$

Die linke Seite der Gleichung hängt nur von r ab, während die rechte Seite nur von ϑ und φ abhängt. \Rightarrow Beide Seiten gleich einer Konstanten; wählen Separationskonstante $l(l+1)$

damit

$$\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = -Yl(l+1)$$

Gleichung kann weiter separiert werden mit Ansatz: $Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$

einsetzen, $|\cdot \frac{\sin^2 \vartheta}{\Theta \Phi}$ anwenden

$$\Rightarrow \sin^2 \vartheta \left\{ \frac{1}{\Theta \sin^2 \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + l(l+1) \right\} = \underbrace{-\frac{1}{\Theta} \frac{d^2 \Theta}{d\varphi^2}}_{m^2 \dots \text{Separationskonst.}}$$

damit Azimutalgleichung

$$\frac{d^2 \Theta}{d\varphi^2} + m^2 \Theta = 0$$

und Polargleichung

$$\frac{1}{\Theta \sin^2 \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} = 0$$

und Radialgleichung

$$\frac{1}{r^2 R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] = 0$$

Bem.: Zentralpotential bisher allgemein gehalten, $V(r)$, d.h. für jedes Zentralpotential kann Lösung separiert werden

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y(\vartheta, \varphi) = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$$

Lösung der Azimutalgleichung

allgemeine Lösung $\Phi = Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi}$

Problem: Aufenthaltswahrscheinlichkeit hängt von φ ab; Symmetriebruch nicht physikalisch

\Rightarrow speziellere Lösung $\Phi_m(\varphi) = Ae^{\pm im\varphi}$

fordern weiterhin Eindeutigkeit, d.h.

$$\Phi_m(\varphi + 2\pi) = \Phi_m(\varphi)$$

d.h. $e^{i2\pi m} \stackrel{!}{=} 1 \Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Wir fordern Normierbarkeit, d.h.

$$\int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\varphi = 1 = |A|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$\Rightarrow |A| = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

damit

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ Magnetquantenzahl

Lösung der Polargleichung (Legendresche DGL)

ist endlich, eindeutig und stetig nur für

$l = 0, 1, 2, 3, \dots$ und

$|m| \leq l$

und gegeben durch die zugeordneten Legendreschen Polynome

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \left(\frac{d}{dx} \right)^m P_l(x)$$

abgeleitet von den Legendreschen Polynomen

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l$$

so daß mit Normierung folgt

$$\Theta_l^m(\vartheta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \vartheta)$$

(Details in Physik C, 6.2)

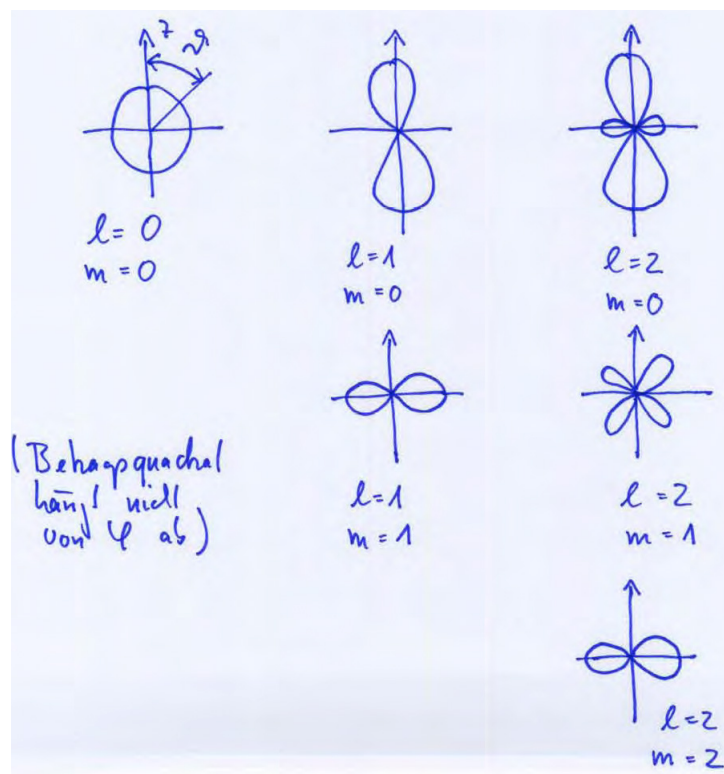
Damit winkelabhängiger Anteil der Wellenfunktion bestimmt

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \Theta_l^m(\vartheta)\Phi_m(\varphi) \dots \text{Kugelflächenfunktion}$$

bilden ONS:

$$\int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{l'm'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Polardiagramm der Winkelfunktionen $|Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2$



müssen jetzt noch die Radialgleichung lösen

mit $u(r) = r \cdot R(r)$ folgt (vgl. Physik C, Kap. 6.3)

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}}_{V_l(r)} \right] u(r) = 0$$

$-V_{eff}(r)$

Mit Einführung des effektiven Potentials folgt Analogie zur 1D-SG. (vgl. Physik C, 3.4.)

Bedeutung von $V_l(r)$?

Physik A, Teilchen auf Kreisbahn hat Rotationsenergie

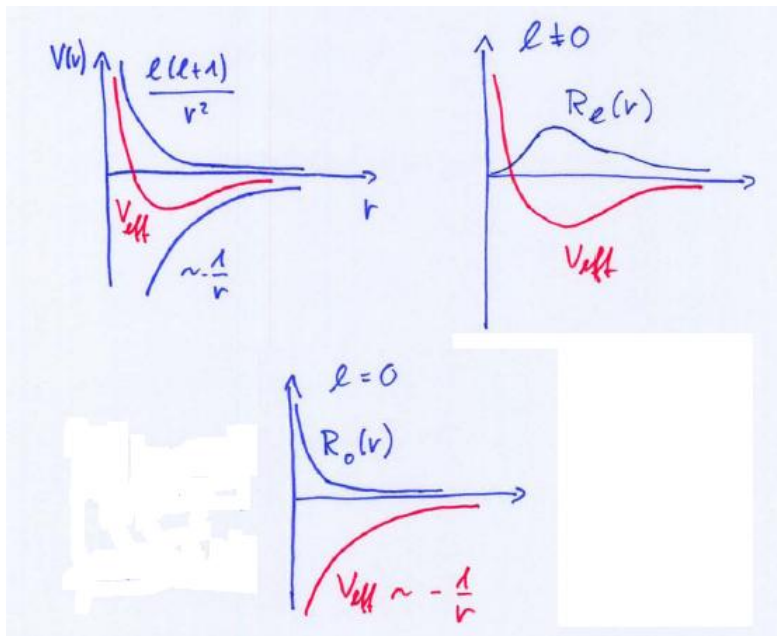
$$E_{rot} = \frac{1}{2}\Theta\omega^2 = \frac{(\Theta\omega)^2}{2\Theta} = \frac{L^2}{2\Theta} = \frac{L^2}{2mr^2}$$

mit Trägheitsmoment $\Theta = mr^2$ und Bahndrehimpuls $\bar{L} = \Theta\bar{\omega}$ damit Interpretation

$$E_{rot} \leftrightarrow V_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$$

$$L^2 \leftrightarrow l(l+1)\hbar^2$$

naheliegender. Ähnlich wie bei der klassischen Bewegung kann V_l als Zentrifugalbarriere verstanden werden



Minimum des effektiven Potentials?

speziell $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

$$\frac{dV_{eff}(r)}{dr} = -\frac{l(l+1)\hbar^2}{mr^3} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow r = r_l = \frac{4\pi\epsilon_0 \cdot l(l+1)\hbar^2}{ml^2} = l(l+1)a_0$$

mit $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{ml^2} = 0,53 \overset{\circ}{\text{A}}$..Bohrscher Radius

D.h. mit wachsendem l wird das Minimum des effektiven Potentials und damit das Maximum der radialen Wellenfunktion nach außen verschoben.

1.2 Eigenzustände des Wasserstoffatoms

wählen speziell $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$, damit Radialgleichung in dimensionsloser Form

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} + \epsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} u(\rho) = 0$$

mit $\epsilon = \frac{E}{R_y}$..dimensionslose Energie

$$\frac{1}{R_y} = \frac{1}{13,6\text{eV}} = \frac{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2}{me^4}$$

und $\rho = \frac{r}{a_0}$..dimensionslose Länge

(Details siehe Physik C, 6.3)

Potentialreihenansatz + Asymptotik für $\rho \rightarrow \infty$, $\rho \rightarrow 0$

führt auf diskrete Lösugen (normierbar)

$$u_{n,l}(\rho) = \rho^{l+1} l^{-\frac{\rho}{n}} P_{n_r,l}(\rho)$$

mit $n_r = n - l - 1$ $n = 1, 2, 3$ $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$

und

$$P_{n_r,l}(\rho) = C_{n_r}^l L_{n_r}^{2l+1} \left(\frac{2\rho}{n} \right)$$

mit $C_{n_r}^l =$ Normierungskonstante, $L_{n_r}^{2l+1} =$ Laguerre'sches Polynom von Grade n_r

$$L_k^m(x) = \sum_{i=0}^k \frac{(m+k)!}{(k-i)!(m+i)!} \frac{(-x)^i}{i!}$$

vollst. Radialanteil der WF damit

$$R_{nl}(r) = \frac{2}{n^2 a_0^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right)$$

mit Hauptquantenzahl n

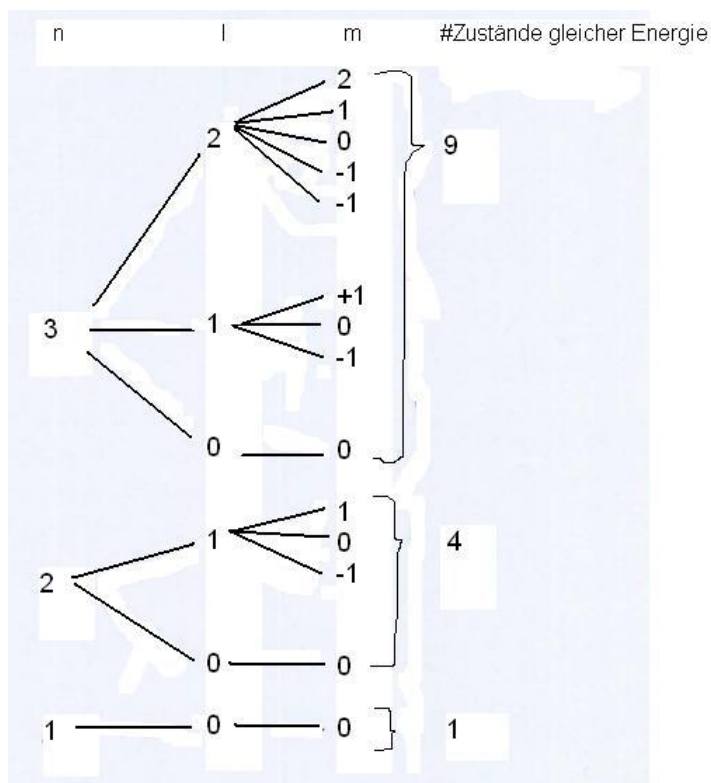
und Nebenquantenzahl $l \leq n - 1$

komplette Eigenfunktionen

$$\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

enthält noch Magnetquantenzahl $|m| \leq l$

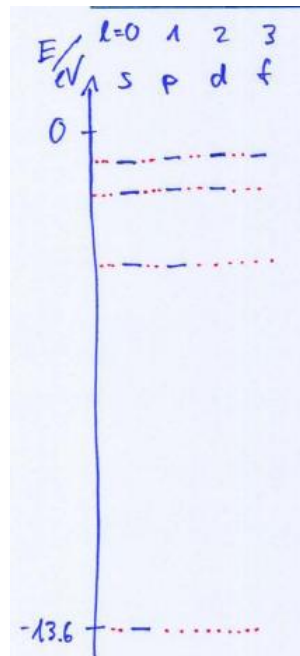
$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{R_y}{n^2}$$

Energien hängen nur vom Parameter n aus der Radialgleichung ab $\Rightarrow n \hat{=}$ HauptquantenzahlBem.: Für jeden Wert von n läuft l von $0..n-1$ und m von $-l, -l+1, \dots, l$; d.h.Wenn keine äußeren Felder wirken, haben Zustände mit gleichem n gleiche Energien

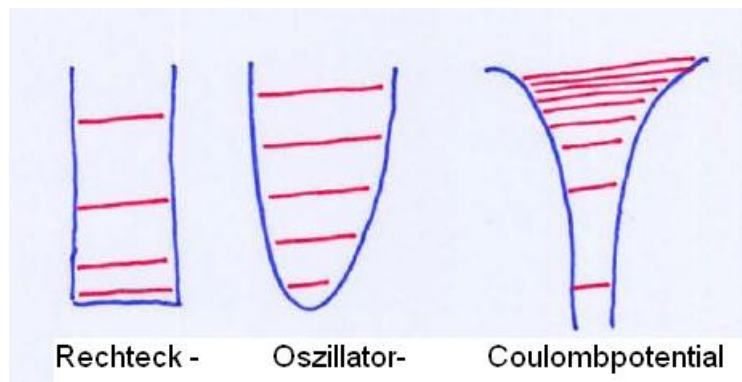
⇒ Entartungsgrad von E_n demnach

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

Termschema des Wasserstoffs



Vgl. der Eigenwertspektren in verschiedenen Potentialen



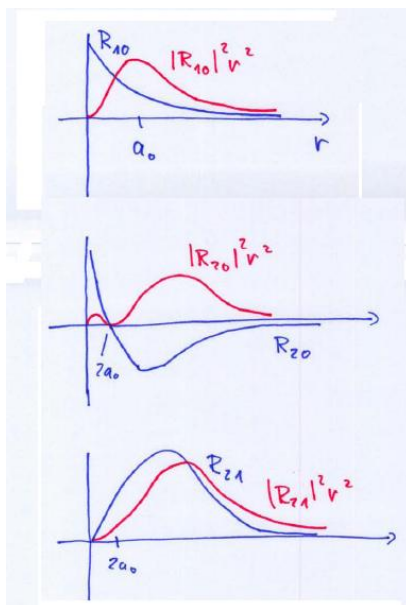
$$E_n \propto n^2 \quad ; \quad \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad ; \quad \frac{1}{n^2}$$

Eigenfunktionen des H-Atoms

n	l	m	$\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$
1	0	0	$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$
2	0	0	$\Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$
2	1	0	$\Psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \vartheta$
2	1	± 1	$\Psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$

Wahrscheinlichkeit das Elektron im Abstand r vom Kern zu finden? Integrieren über Kugelschale

$$\begin{aligned}
 P_{nlm}(r)dr &= \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_r^{r+dr} r'^2 dr' |\Psi_{nlm}|^2 \\
 &= \underbrace{\int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{lm}|^2}_1 \underbrace{\int_r^{r+dr} r'^2 dr' |R_{nl}(r')|^2}_{r^2 |R_{nl}(r)|^2}
 \end{aligned}$$



Bem.:

- Anzahl der radialen Knotenflächen (wo $|\Psi|^2$ verschwindet) nicht durch n sondern durch $n_r = n - l$ gegeben
- Bedeutung der z -Achse?
 - Grundzustand ist kugelsymmetrisch \rightarrow kein Problem
 - \Rightarrow müssen freie Atome durch Mittelwertbildung über alle m beschreiben; gilt

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} = \text{const.}$$

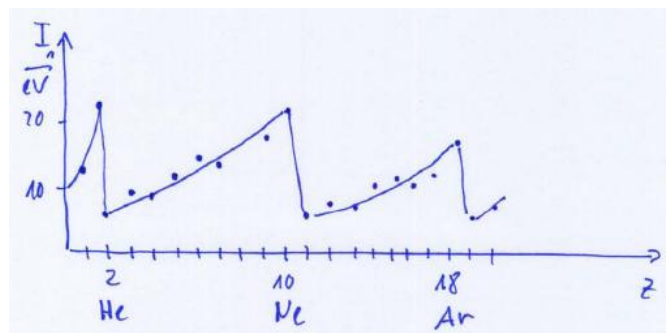
- \Rightarrow auch bei angeregten Atomen ist die Wahrscheinlichkeitsdichte kugelsymmetrische verteilt
- bei Atomen im äußeren Feld wird die m -Entartung aufgehoben, dann ist durch das Feld eine Raumrichtung ausgezeichnet

2 Aufhebung der l-Entartung in den Alkalien

2.1 Schalenstruktur empirisch

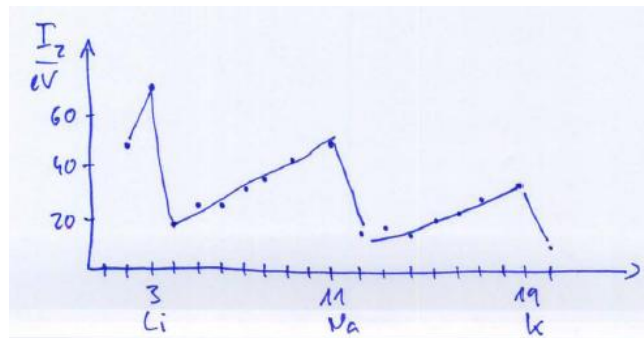
Ionisierungsenergie des neutralen Atoms

$$I_1 = E(N-1) - E(N)$$



Ionisierungsenergie vom einfach zum zweifach ionisierten Atom

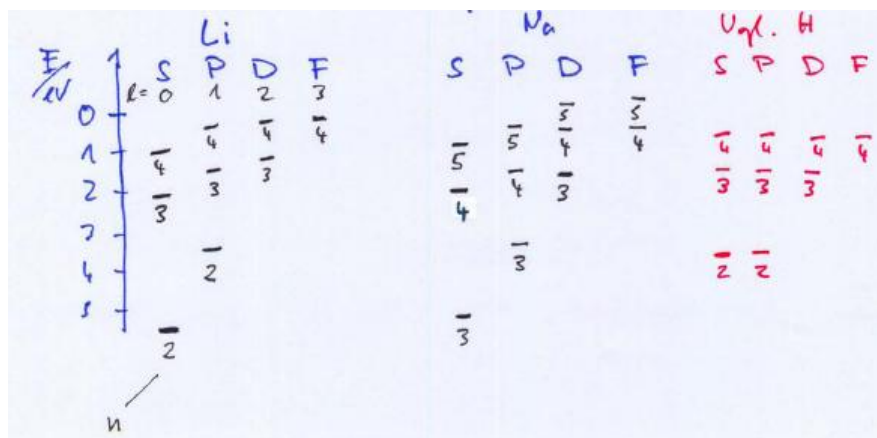
$$I_2 = E(N - 2) - E(N - 1)$$



- brauchen sehr viel Energie, um ein e^- vom neutralen He, Ar oder Kr zu entnehmen
 $\hat{=}$ abgeschlossene Schale, Edelgase (später genauer)
- brauchen wenig Energie, um ein e^- von Li, Na, K, ... zu entnehmen
 $\hat{=}$ schwachgebundenes äußeres Elektron, so genanntes Valenzelektron

Alkali-Atome:= Atome mit einem schwach gebundenen äußeren Elektron und ansonsten voll besetzten Schalen

Termschemata einiger Alkalis:



Offensichtlich ist bei Anregung des Valenzelektrons von Alkalis die l-Entartung aufgehoben, d.h. Zustände mit gleichem n aber unterschiedlichen l haben verschiedene Energien.

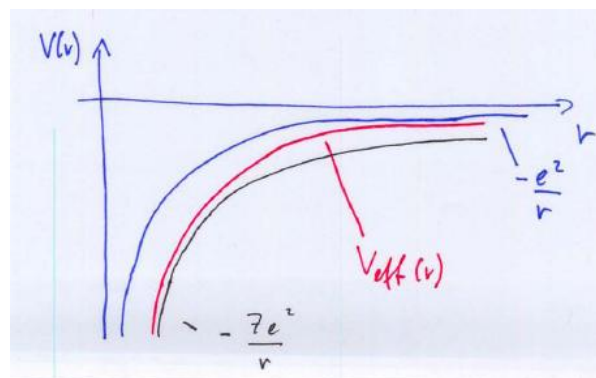
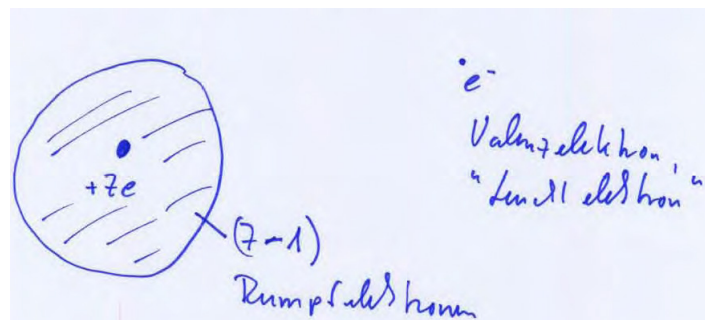
Elektronen mit kleinem l sind stärker gebunden als Elektronen mit großem l .

Warum?

2.2 Abschirmung

einfaches Modell für Alkali-Atom

e^- - Valenzelektron, "Leuchtelektron"



Effektives Potential nicht prop. zu $\frac{1}{r}$

$\Rightarrow e^-$ mit großen l hat größeren durchschnittlichen Kernabstand (Drehimpulsbarriere)

$\Rightarrow e^-$ mit großen l spüren weniger atraktives Potential

\Rightarrow sind schwächer gebunden

damit Energieniveaus des Valenzelektrons:

in H-Atom:

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2}$$

↓

in Alkalis

$$E_n = -\frac{R_y}{(n - \Delta(n, l))^2}$$

mit $\Delta(n, l)$.. Quantendefekt, hängt auch nach von Z ab

Bsp.: Quantendefekt für Na-Atom

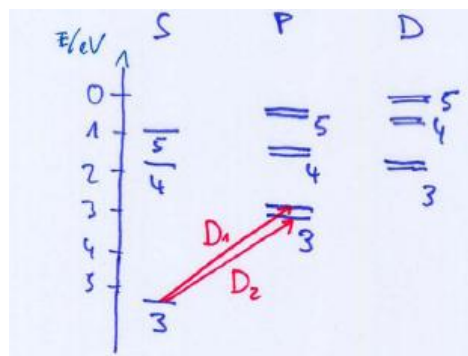
	n=3	n=4	n=5
l=0	1,373	1,357	1,352
l=1	0,883	0,867	0,862
l=2	0,010	0,011	0,013
l=3	-	0,000	-0,001

3 Bahn-und Spin-Magnetismus

3.1 Exp. Befund

in den Alkalis ist nicht nur die l-Entartung aufgehoben, sondern die Terme mit $l \geq 1$ spalten auf:

Bsp.: Na



Messen Aufspaltung der sogenannten D-Linie im Spektrum des Na-Atoms (3P-3S Über-

gang)

$$D_1 = 589,59 \text{ nm} \hat{=} 2,1029 \text{ eV}$$

$$D_2 = 588,96 \text{ nm} \hat{=} 2,1052 \text{ eV}$$

Zur Erklärung dieser sogenannten "Dublett-Struktur" müssen wir weitere Details berücksichtigen:

- Bahndrehimpuls \vec{L} der Elektronen ist mit mag. Moment μ_l verbunden
- Elektron hat Eigendrehimpuls (Spin) \vec{s} mit mag. Moment μ_s
- μ_l und μ_s wechselwirken

3.2 Mag. Moment der Bahnbewegung

Erinnerung E-Dynamik (Phys. B 3.2.4)

mag. Moment einer Leiterschleife

$$\vec{\mu} = I \cdot \vec{A}$$

I .. Stromstärke \vec{A} .. umflossene Fläche

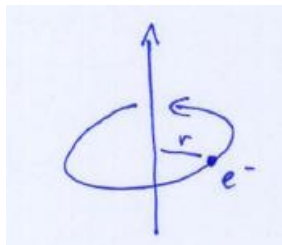
Dipol im homogenen B-Feld erfährt Drehmoment

$$\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

und hat pot. Energie

$$V_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

jetzt e^- auf Kreisbahn



$$v = \frac{2\pi r}{T} = \omega r$$

$$I = \frac{q}{T} = -\frac{e\omega}{2\pi}$$

$$\Rightarrow \mu = I \cdot A = -\frac{e\omega}{2\pi} \pi r^2 = -\frac{1}{2} e\omega r^2$$

Bahndrehimpuls $L = mvr = m\omega r^2$

damit $\bar{\mu} = -\frac{e}{2m} \bar{L}$

Herleitung bisher klassisch! Gültigkeit im atomaren Bereich unklar!

\Rightarrow führen für eventuelle Abweichungen von der klassischen Physik den **g-Faktor** g_l ein:

damit in QM

$$|\mu_l| = \frac{e}{2m} g_l |L|$$

$$|\mu_l| = \frac{e}{2m} g_l \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

mit Bahndrehimpulsquantenzahl l

Abkürzung: $\mu_B = \frac{e}{2m} \hbar$.. Bohrsches Magneton

$$\Rightarrow \mu_l = g_l \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

bzw.

$$\bar{\mu}_l = -g_l \mu_B \frac{\bar{L}}{\hbar}$$

Konsequenz der QM: Maximalwert von μ in z-Richtung gegeben durch

$$\mu_z^{max} = g_l \mu_B l$$

Bem.: g-Faktor für Bahndrehimpuls $g_l = 1$

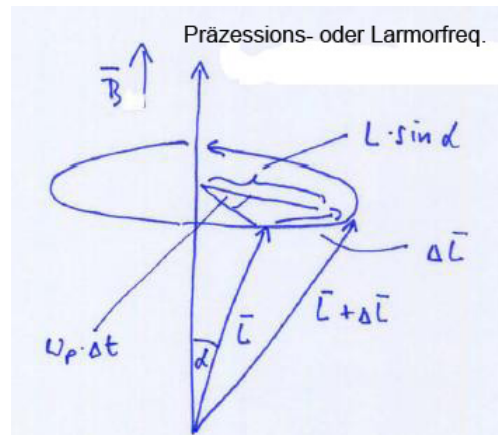
\Rightarrow Bahndrehimpuls der e^- verhält sich erstaunlich klassisch!

3.3 Präzession und Orientierung im Magnetfeld

Äußeres Magnetfeld \vec{B} gibt Vorzugsrichtung vor

$\Rightarrow \bar{\mu}_l$ erfährt Drehmoment, da pot. Energie minimal für $\bar{\mu}_l \parallel B_0, \vec{D} = \bar{\mu}_l \times \vec{B}_0$

$\Rightarrow e^-$ verhalten sich bez. ihrer Rotation wie ein Kreisel im Schwerfeld, \vec{L} führt Präzessionsbewegung um Feldrichtung aus:



$$\Delta L = L \sin \alpha \omega_p \Delta t$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta L}{\Delta t} = \omega_p L \sin \alpha = D = \mu_l B \sin \alpha$$

$$\omega_p = \frac{\mu_l B}{L} = \frac{g_l \mu_B L B}{\hbar L}$$

$$\omega_p = \frac{g_l \mu_B}{\hbar} B = \gamma B =: \omega_L$$

Larmorfrequenz

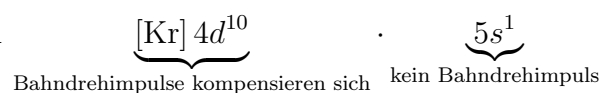
mit γ .. gyromagnetisches Verhältnis

3.4 Spin und magnetisches Moment des Elektrons

Stern-Gerlach-Versuch 1921

Strahl von Ag-Atomen in inhomogenem Magnetfeld \Rightarrow Aufspaltung des Strahls in zwei Teilstrahlen

Elektronenkonfiguration



\Rightarrow erwarten kein magnetisches Moment von Bahnbewegung der e^-

\Rightarrow Uhlenbeck und Goudsmit postulieren 1925 die Existenz eines Eigendrehimpulses

(Spins) und eines damit verbundenen mag. Moments

⇒ formulieren in Analogie zum Bahndrehimpuls

$$\bar{\mu}_s = -g_s \mu_B \frac{\bar{S}}{\hbar} \quad \bar{S} \text{..Eigendrehimpuls}$$

$$|\bar{S}| = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad s \text{..Spinquantenzahl}$$

(Physik C, 6.2.) aus Kommutatorrelation folgt:

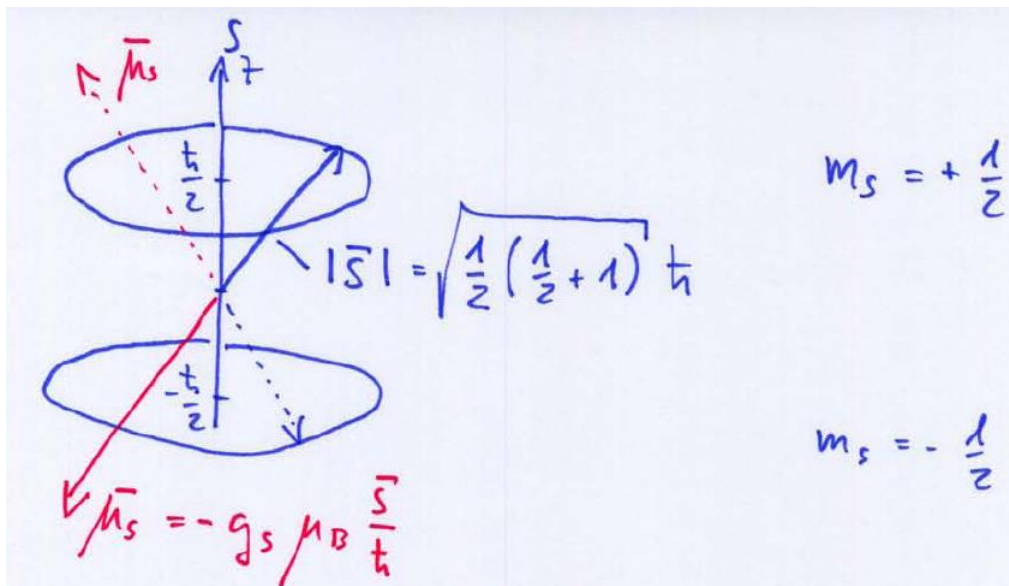
- zu jeder Drehimpulsquantenzahl l existieren max. $2l + 1$ Quantenzahlen für die z-Komponente des Drehimpulses
- l kann nur ganz- oder halbzahlig sein

Experiment zeigt die Aufspaltung in zwei Komponenten beim Durchlaufen eines inhomogenes Magnetfeldes

$$\Rightarrow s = \frac{1}{2}, m_s \in \left\{ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\}$$

$$s_z = m_s \hbar$$

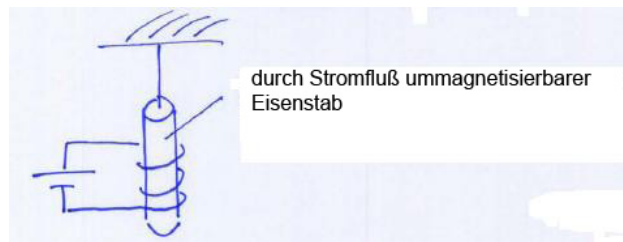
$$\mu_{sz} = -g_s m_s \mu_B$$



Der Spin und das magnetische Moment präzedieren um die Vorzugsrichtung z .

Größe des g-Faktors g_s ?

Einstein-de Haas -Experiment



magnetisierter Stab um $\Rightarrow \Delta\mu = \sum_1^n \Delta\mu_z = 2n\mu_z$

(n = Anzahl der betroffenen Elektronen)

Drehimpuls der betroffenen e^- ändern sich ebenfalls

$$\Rightarrow \Delta L = \sum_1^n \Delta L_z = 2nL_z$$

L_z .. atomarer Drehimpuls

$$\underbrace{\frac{\Delta\mu}{\Delta L}}_{=\frac{e}{2m}g} = \frac{\mu_z}{L_z} = \frac{e}{m_0} \quad (\text{aus Exp.})$$

Unter der (separat zu beweisenden) Annahme, daß der atomare Drehimpuls L_z und das entsprechende μ_z auf Spinmagnetismus zurückführend ist, folgt hiermit

$$g_s = 2!$$

Exakt folgt aus der Dirac-Gleichung & QED: $g_s = 2,0023$

Der Spin erzeugt ein doppelt so großes mag. Moment wie eine klassische mit dem Drehimpuls $\frac{1}{2}\hbar$ rotierende, geladene Kugel. Diese Teilcheneigenschaft hat kein Analogon in der klassischen Physik.

3.5 Spin-Bahn-Kopplung und Feinstruktur des Spektrums

Empirischer Befund (vgl. 3.1): alle Energierterme außer s-Zustände für Alkalis sind in zwei Unterzustände aufgespalten. \Rightarrow sogenannte "Feinstruktur"

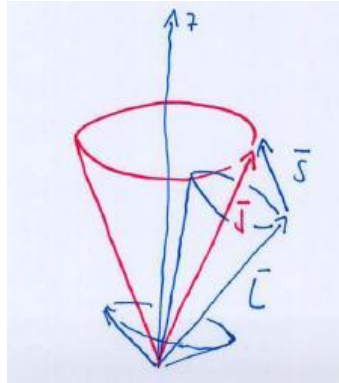
Ursache: mag. Kopplung zwischen Bahn- und Spinnmoment der Elektronen

Sachverhalt wird beschrieben durch Einführung eines Gesamtdrehimpuls \vec{j} :

$$\vec{j} = \vec{L} + \vec{s}$$

(Bahndrehimpuls \vec{L} und Spin \vec{s})

\vec{L} und \vec{s} präzedieren im Vektormodell jeweils um ihren Summenvektor \vec{j} , dieser präzediert um die Vorzugsrichtung z :



wie für jeden qm Drehimpuls gilt

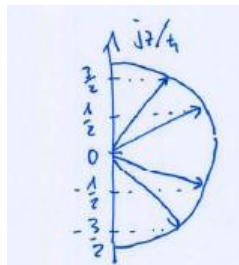
$$|\vec{j}| = \hbar \sqrt{j(j+1)}$$

mit $j = |l \pm s|$

Richtungsquantisierung entlang z

$$j_z = m_j \hbar \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j$$

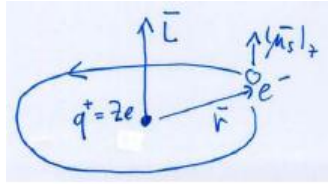
Bsp.: p-Elektron, $l = 1, s = \frac{1}{2} \Rightarrow j = \frac{3}{2}, |\vec{j}| = \hbar \frac{\sqrt{15}}{2}$



oder $j = \frac{1}{2}, |\vec{j}| = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}$

Klassische Betrachtung

e^- läuft mit \vec{L} um Kern herum



\Rightarrow Kreisstrom induziert Magnetfeld B_L

$\Rightarrow \vec{B}_L$ wechselwirkt mit mag. Moment des Spins

Wechselwirkungsenergie

$$V_{L,s} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_L = \frac{Ze^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} (\vec{s} \cdot \vec{L})$$

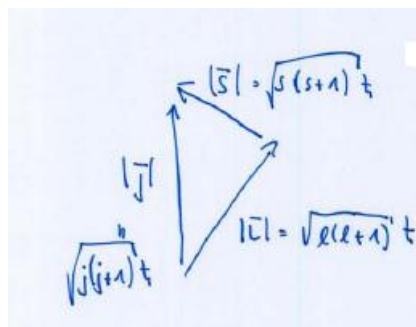
dabei benutzt:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m} \vec{s} \text{ und}$$

\vec{B}_L von Biot-Savart (vgl. Physik B)

mit $a = \frac{Ze^2 \mu_0 \hbar^2}{8\pi m^2 r^3}$ – Spin-Bahn-Kopplungs-Konstante (in klass. Herleitung!) folgt

$$V_{L,s} = \frac{a}{\hbar^2} \vec{s} \cdot \vec{L}$$



$$V_{L,s} = \frac{a}{\hbar^2} \underbrace{|\vec{L}| \cdot |\vec{s}| \cdot \cos(\vec{L}, \vec{s})}_{\frac{1}{2}\{|\vec{L}|^2 + |\vec{s}|^2 - |\vec{j}|^2\}}$$

$$\Rightarrow \Delta E_{L,s} = \frac{a}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

Spin-Bahn-Kopplungsenergie wird durch Quantenzahlen l, s, j und die Kopplungskonstante a bestimmt.

für wasserstoffähnliche Atome gilt

$$a \propto \frac{Z^4}{n^3 l(l + \frac{1}{2}(l + 1))} \quad (\text{später, 6.3})$$

\Rightarrow Aufspaltung $\propto Z^4$ für H exp. schwer nachweisbar, bei den D-Linien von Na ($Z = 11$)

$$\Delta E_{L,s} \propto 2,1 \text{ meV} \quad (\text{vgl. 3.1})$$

\Rightarrow Aufspaltung $\propto \frac{1}{n^3}$, d.i. kleiner für hochangeregte Zustände

übliche Notation für atomare Energierme:

$$n^{2s+1} L_J$$

zur Erklärung:

n - Hauptquantenzahl

s - Spinquantenzahl, $2s + 1 \hat{=}$ "Multiplizität"

L - Bahndrehimpulsquantenzahl

J - Gesamtdrehimpulsquantenzahl

Große Buchstaben S, L, J werden oft für Mehrelektronen-Atome verwendet, kleine Buchstaben s, l, j für einzelne e^- .

Bsp.:

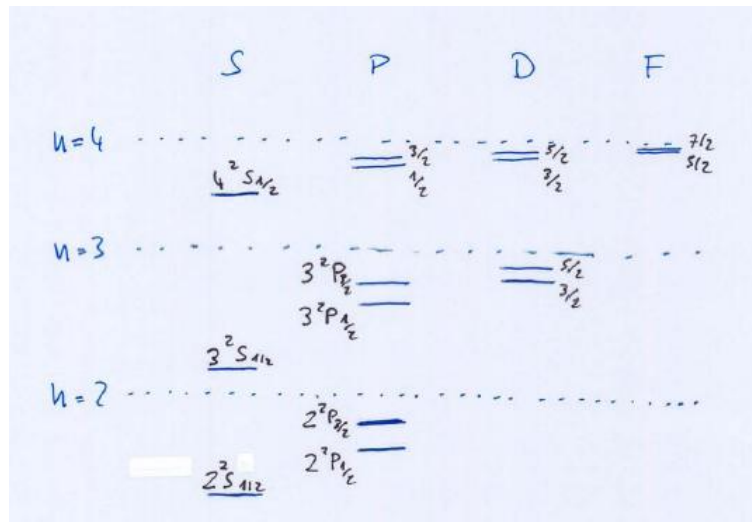
$2^2 S_{\frac{1}{2}}$.. Zustand, wo das Valenzelektron die QZ $n = 2, l = 0, j = \frac{1}{2}$ hat

$2^2 P_{\frac{1}{2}}; 2^2 P_{\frac{3}{2}}$.. Zustände mit Valenzelektron mit QZ $n = 2, l = 1, j = \frac{1}{2}$ bzw. $\frac{3}{2}$

Niveauschema der Alkalis

Wasserstoff analytisch berechenbar, es ergeben sich relativistische (Massenänderung) und Spin-Bahn-Korrekturterme zum Ergebnis aus Abschnitt 1.2

$$E_{nlj} = E_n + \underbrace{E_{rel} + E_{l,s}}_{E_{FS}}$$



E_{FS} .. Feinstrukturkorrektur

nach Dirac:

$$E_{FS} = -\frac{E_n \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$

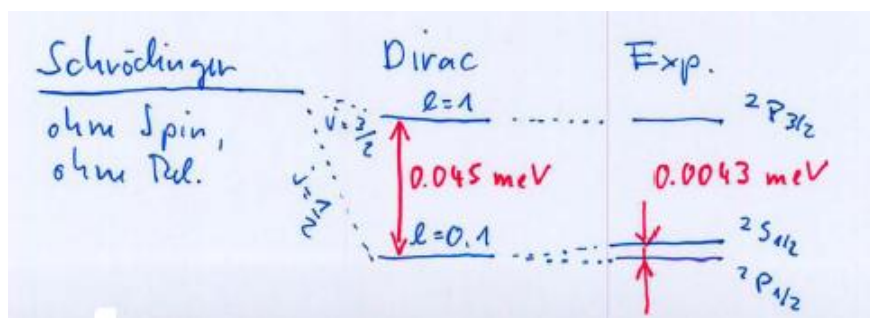
$$\alpha = \frac{v_e \text{- auf 1. Bohrscher Bahn}}{\text{Lichtgeschwindigkeit } c} = \frac{1}{137} \quad \cdot \cdot \text{Feinstrukturkonstante}$$

⇒ können Feinstruktur des Spektrums quantitativ erklären

Lamb-Verschiebung

1947-1952 Lamb und Rutherford zeigen, daß auch die Dirac-Theorie noch unvollständig ist: beobachten Energiedifferenz zwischen Termen mit gleicher j aber unterschiedlicher l

$$E_{FS} = E_{FS}(j) \quad (\text{siehe oben})$$

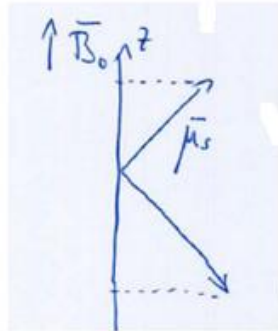


Ursache: QED, Nullpunktsschwingung des em. Feldes

4 Atome im Magnetfeld (semiklassisch)

4.1 Elektronenspin-Resonanz

Äußeres Magnetfeld \vec{B}_0 gibt Vorzugsrichtung vor



\Rightarrow 2 Einstellungsmöglichkeiten für Spin,
 S_z parallel oder antiparallel zu \vec{B}_0

\Rightarrow 2 Einstellungsmöglichkeiten mag. Moment des Spins

$$(\vec{\mu}_s)_z = \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B$$

Unterschied in der potentiellen Energie der beiden Einstellungen

$$\Delta E = 2|\vec{\mu}_s|_z B_0 = g_s \mu_B B_0$$

kann mit mag. Wechselfeld $\vec{B}_1 = \vec{B}_1^0 \sin \omega t$ Übergänge zwischen den 2 Spinorientierungen induzieren, falls

(i) $\hbar \omega = \Delta E = g_s \mu_B B_0$ und

(ii) $\vec{B}_1^0 \perp \vec{B}_0$

(folgt aus zeitabhängiger Störungsrechnung)

\Rightarrow genaue Bestimmung des g-Faktors möglich

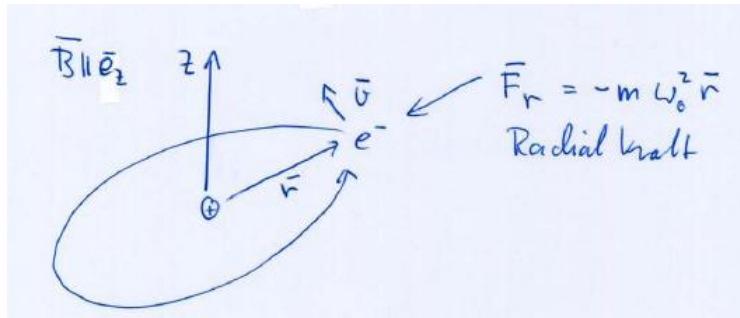
\Rightarrow Rückschluß auf chem. Umgebung des Elektrons

4.2 Zeeman-Effekt

Zeeman 1896: Energieterme von Atomen im externen Magnetfeld können aufspalten

Erklärung im Rahmen der klass. Elektronentheorie

Betrachten e^- , das um Kern kreist mit ω_0



im Magnetfeld kommt jetzt zusätzlich die Lorentzkraft dazu, d.h.

$$m\ddot{\vec{r}} = -m\omega_0^2\vec{r} - e\vec{v} \times \vec{B}$$

mit $\vec{B} = (0, 0, B)$ folgt

$$m\ddot{x} + m\omega_0^2x + ejB = 0(*)$$

$$m\ddot{y} + m\omega_0^2y - e\dot{x}B = 0(**)$$

$$m\ddot{z} + m\omega_0^2z = 0$$

abzulesen: $z = z_0e^{i\omega_0t}$ Frequenz in z-Richtung, ändert sich durch das B-Feld
entkoppeln Gleichung für x, y

$$u = x + iy$$

$$v = x - iy$$

$$\Rightarrow x = \frac{1}{2}(u + v), y = \frac{i}{2}(v - u)$$

$$(*) \frac{m}{2}(\ddot{u} + \ddot{v}) + \frac{m\omega_0^2}{2}(u + v) + \frac{eiB}{2}(\dot{v} - \dot{u}) = 0$$

$$(**) \frac{im}{2}(\ddot{v} - \ddot{u}) + \frac{im\omega_0^2}{2}(v - u) - \frac{eB}{2}(\dot{u} + \dot{v}) = 0$$

Gleichung für u und v

$$m\ddot{u} + m\omega_0^2u - ieB\dot{u} = 0$$

$$m\ddot{v} + m\omega_0^2v + ieB\dot{v} = 0$$

Gleichung wird gelöst durch

$$u = u_0e^{i(\omega_0 + \frac{eB}{2m})t}$$

$$v = v_0e^{i(\omega_0 - \frac{eB}{2m})t} \text{ falls } \frac{eB}{2m} \ll \omega_0$$

⇒ Änderung der Umlauffrequenz um $\Delta\omega = \pm \frac{eB}{2m}$

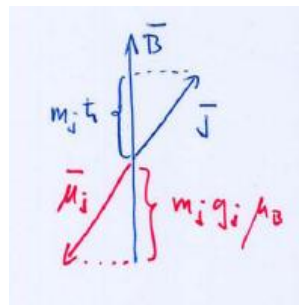
⇒ Erklärung der exp. beobachteten Term aufspaltung im Rahmen der klassischen Elektromagnettheorie

Erklärung im Vektormodell

Drehimpulsvektor \vec{j} und $\vec{\mu}_j$ präzedieren um B -Feldrichtung

Zusatzenergie des e^- im Magnetfeld

$$V_{m_j} = -(\vec{\mu}_j)_z B = m_j g_j \mu_B B \quad \text{mit } m_j = -j, -j+1, \dots, j$$



⇒ $(2j + 1)$ fache Richtungsentartung aufgehoben

Abstand zweier Komponenten

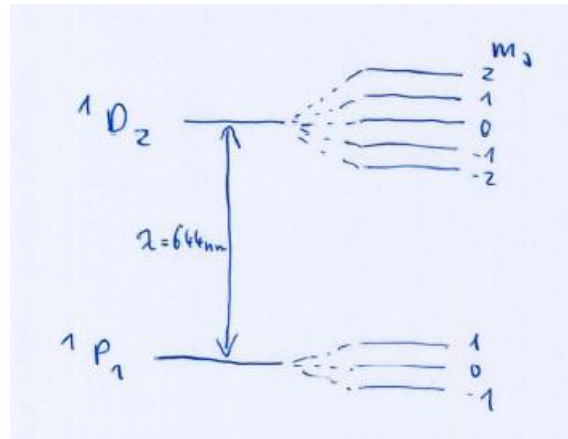
$$\underbrace{\Delta E}_{=\hbar\Delta\omega} = g_j \mu_B B \underbrace{=}_{g=1} \frac{e}{2m} \hbar B$$

$$\Rightarrow \Delta\omega = \frac{eB}{2m}$$

(hier $g = 1$ speziell für reinen Bahndrehimpuls, allgemeines g_j später)

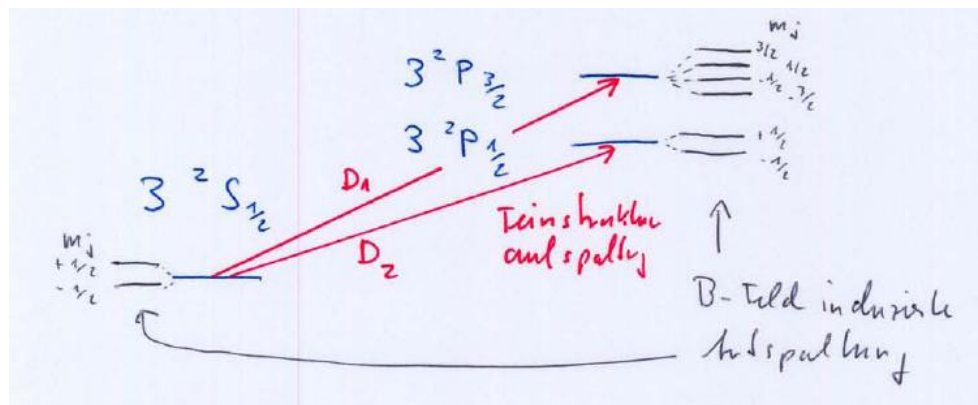
klassisches Ergebnis reproduziert für reinen Bahndrehimpuls!

Bsp.: Aufspaltung der 644nm-Linie des neutralen Cd-Atoms in 3 Komponenten (nicht alle energetisch möglichen Übergänge sind optisch erlaubt, daher nur 3)



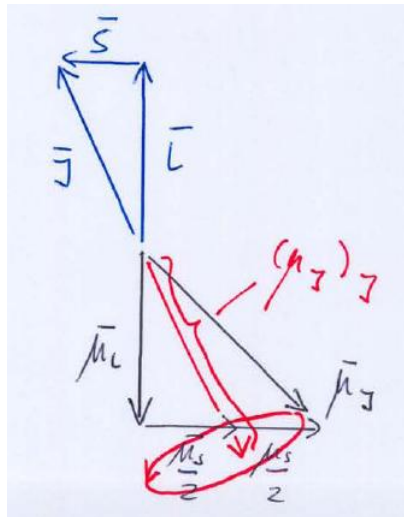
Bem.: historische Bezeichnung "normaler" Zeeman-Effekts für reinen Bahnmagnetismus, "anormaler" Zeeman-Effekt für den allgemeinen Fall der Überlappung von Spin und Bahnmagnetismus.

Bsp.: für anormalen Zeeman-Effekt: D-Linie des Na-Atoms



Wie groß ist die Term-aufspaltung, d.h. das mag. Moment bei Spin-Bahn-Kopplung, welches beim anormalen Zeeman-Effekt gesehen wird? Es gilt

$$\bar{\mu}_J = \bar{\mu}_s + \bar{\mu}_L \quad \text{und} \quad \bar{J} = \bar{s} + \bar{L}$$



$\bar{\mu}_j$ präzediert um die raumfeste Richtung des Gesamtdrehimpulses
im zeitlichen Mittel wird Projektion auf \bar{J} , d.h. $(\bar{\mu}_j)_J$ gesehen

$$|(\bar{\mu}_j)_J| = \left| \bar{\mu}_j \frac{\bar{J}}{|\bar{J}|} \right| = \frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2\sqrt{j(j+1)}} \mu_B \stackrel{!}{=} g_j \sqrt{j(j+1)} \mu_B$$

(Übung, Cosinussatz)

$$\Rightarrow g_j = \frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

Landéfaktor

$$1 \leq g_j \leq 2$$

1 = reiner Bahnmagnetismus ($s = 0$)

2 = reiner Spinnmagnetismus ($l = 0$)

Paschen-Back-Effekt

bisher: B-Feld schwach, d.h. Kopplung zwischen Bahn- und Spinmoment ist stärker als Kopplung ans äußere Feld

jetzt: "starkes" B-Feld

\Rightarrow Feinstrukturkopplung wird aufgehoben, \bar{l} und \bar{s} präzedieren einzeln um \bar{B} , QZ j verliert Bedeutung

⇒ Energieaufspaltung der Terme gegeben durch

$$\Delta E = (\Delta m_e + 2\Delta m_s)\mu_B B_0$$

Bem.: Spin-Bahn-Kopplung $\propto Z^4$ (3.5)

⇒ Einteilung "stark"/"schwach" hängt von Ordnungszahl des Atoms ab, für schwere Atome brauchen wir stärkere Felder um Feinstruktur aufzuheben

5 Quantenmechanische Beschreibung des Elektronenspins

5.1 Zustandsvektoren, Spinoren

vektorieller Spinoperator

$$\hat{S} = \hat{S}_x \bar{e}_x + \hat{S}_y \bar{e}_y + \hat{S}_z \bar{e}_z$$

genügt als Drehimpulsoperator den einschlägigen Vertauschungsrelationen

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = \epsilon_{ijk} i\hbar \hat{S}_k$$

(vgl. Physik C, 6.2)

$$\Rightarrow [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$$

⇒ \hat{S}^2 und \hat{S}_z haben gemeinsame EV

$$\hat{S}_z |l_s, m_s\rangle = \hbar m_s |l_s, m_s\rangle$$

$$\hat{S}^2 |l_s, m_s\rangle = \hbar^2 l_s(l_s + 1) |l_s, m_s\rangle$$

mit QZ

$$m_s = -l_s, -l_s + 1, \dots, l_s$$

$$l_s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

Stern-Gerlach-Versuch (3.4) \Rightarrow gibt nur 2 Einstellungsmöglichkeiten

$$\Rightarrow l_s = \frac{1}{2}, m_s \in \left\{ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\}$$

Da die QZ l_s fest ist, sind die Spin-EV eindeutig durch den Wert von m_s bestimmt

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \equiv |\chi_+\rangle \equiv |+\rangle \equiv |\varphi_\uparrow\rangle$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \equiv |\chi_-\rangle \equiv |-\rangle \equiv |\varphi_\downarrow\rangle$$

damit EW-Gleichungen

$$\hat{S}_z |\varphi_\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\varphi_\uparrow\rangle \quad , \quad \hat{S}^2 |\varphi_\uparrow\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\varphi_\uparrow\rangle$$

$$\hat{S}_z |\varphi_\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\varphi_\downarrow\rangle \quad , \quad \hat{S}^2 |\varphi_\downarrow\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\varphi_\downarrow\rangle$$

Allg. Zustandsvektor $|\Psi\rangle$ eines Elektrons muß sich als Liko von $|\varphi_\uparrow\rangle$ und $|\varphi_\downarrow\rangle$ darstellen lassen.

$$|\Psi\rangle = |\Psi_+\rangle |\varphi_\uparrow\rangle + |\Psi_-\rangle |\varphi_\downarrow\rangle$$

$|\Psi_+\rangle$ und $|\Psi_-\rangle$:Wahrscheinlichkeitsamplituden für das Auftreten der jeweiligen Spinorientierung + spinunabhängige Information über e^-

können die Spin-EV (u.a.) durch zweidimensionale Vektoren darstellen

$$|\varphi_\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |\varphi_\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

damit Ortsdarstellung von $|\Psi\rangle$

$$\Psi(x) = \Psi_+(x) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \Psi_-(x) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi_+(x) \\ \Psi_-(x) \end{pmatrix}$$

wird als Spinor bezeichnet, entsprechend dualer Spinor

$$\langle \Psi | \rightarrow \Psi^+ = \underbrace{(\Psi_+^*(x), \Psi_-^*(x))}$$

Interpretation?

$$\begin{aligned}
1 &\stackrel{!}{=} \langle \Psi | \Psi \rangle \\
&= (\langle \Psi_+ | \langle \varphi_\uparrow | + \langle \Psi_- | \langle \varphi_\downarrow |) (| \Psi_+ \rangle | \varphi_\uparrow \rangle + | \Psi_- \rangle | \varphi_\downarrow \rangle) \\
&= \langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle \langle \varphi_\uparrow | \varphi_\uparrow \rangle + \langle \Psi_- | \Psi_+ \rangle \langle \varphi_\downarrow | \varphi_\uparrow \rangle + \langle \Psi_+ | \Psi_- \rangle \langle \varphi_\uparrow | \varphi_\downarrow \rangle + \langle \Psi_- | \Psi_- \rangle \langle \varphi_\downarrow | \varphi_\downarrow \rangle
\end{aligned}$$

$|\varphi_\uparrow\rangle, |\varphi_\downarrow\rangle$ sind EV zum hermiteschen Op. \hat{S}_z

\Rightarrow sind orthogonal

$$\langle \varphi_\uparrow | \varphi_\uparrow \rangle = \langle \varphi_\downarrow | \varphi_\downarrow \rangle = 1$$

$$\langle \varphi_\uparrow | \varphi_\downarrow \rangle = 0$$

(klar auch nach Darstellung mit $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$)

$$\Rightarrow \underbrace{\langle \Psi | \Psi \rangle}_{\int d^3\bar{x} |\Psi(\bar{x})|^2} = \underbrace{\langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle}_{\int d^3\bar{x} |\Psi_+(\bar{x})|^2} + \underbrace{\langle \Psi_- | \Psi_- \rangle}_{\int d^3\bar{x} |\Psi_-(\bar{x})|^2}$$

damit Interpretation von $|\Psi_\pm(\bar{x})|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte am Ort \bar{x} ein Elektron mit Spin \uparrow / \downarrow zu finden

5.2 Spinoperatoren, Paulimatrizen

Suchen Darstellung des Operators \hat{A} , der einen Spinzustand $|\chi\rangle$ in einen anderen Spinzustand $|\chi'\rangle$ überführt:

$$\begin{aligned}
|\chi'\rangle &= \hat{A} |\chi\rangle \quad | \langle \chi_i | \\
\langle \chi_i | \chi' \rangle &= \langle \chi_i | \hat{A} | \chi \rangle = \sum_{j=\pm} \underbrace{\langle \chi_i | \hat{A} | \chi_j \rangle}_{A_{ij}} \langle \chi_j | \chi \rangle
\end{aligned}$$

A_{ij} ..Matrixdarstellung von \hat{A}

damit Matrixgleichung

$$\begin{pmatrix} \langle \chi_+ | \chi' \rangle \\ \langle \chi_- | \chi' \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{++} & A_{+-} \\ A_{-+} & A_{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \chi_+ | \chi \rangle \\ \langle \chi_- | \chi \rangle \end{pmatrix}$$

1. und 3. Matrix = Spinordarstellung von $|\chi\rangle, |\chi'\rangle$

jetzt speziell Matrixdarstellung von $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$

führen Leiteroperatoren ein (vgl. Physik C, 6.2)

$$\hat{S}^{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$$

erfüllen

$$\hat{S}^{\pm} |l_s, m_s\rangle = \hbar \sqrt{(l_s \mp m_s)(l_s \pm m_s + 1)} |l_s, m_s \pm 1\rangle$$

(Beweis: Physik C, 6.2) speziell $l_s = \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}$

$$\hat{S}^+ |\chi_+\rangle = 0$$

$$\hat{S}^+ |\chi_-\rangle = \hbar |\chi_+\rangle$$

$$\hat{S}^- |\chi_+\rangle = \hbar |\chi_-\rangle$$

$$\hat{S}^- |\chi_-\rangle = 0$$

(*)

damit Matrixdarstellung von \hat{S}^{\pm}

$$\hat{S}^{\pm} \rightarrow \begin{pmatrix} \langle \chi_+ | \hat{S}^{\pm} | \chi_+ \rangle & \langle \chi_+ | \hat{S}^{\pm} | \chi_- \rangle \\ \langle \chi_- | \hat{S}^{\pm} | \chi_+ \rangle & \langle \chi_- | \hat{S}^{\pm} | \chi_- \rangle \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}^+ \rightarrow \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}^- \rightarrow \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

\Rightarrow wegen (*) und Orthogonalität

damit

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}^+ + \hat{S}^-) \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_y = -\frac{i}{2}(\hat{S}^+ - \hat{S}^-) \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

für \hat{S}_z gilt $\hat{S}_z |\chi_{\pm}\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\chi_{\pm}\rangle$

wird mit $|\chi_{+}\rangle \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $|\chi_{-}\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ erfüllt für:

$$\hat{S}_z \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

dimensionslose Darstellung des Spinoperators $\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}$ mit $\hat{\sigma} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$

wobei die σ die sogenannten Pauli'schen Spinmatrizen sind

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

gilt

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \hat{I} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \hat{S}^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\hat{\sigma}_x^2 + \hat{\sigma}_y^2 + \hat{\sigma}_z^2) &= \frac{3}{4} \hbar^2 \hat{I} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \hat{I} \end{aligned}$$

D.h. Messung von \hat{S}^2 führt immer auf $l_s(l_s + 1)$, wie erwartet

Bem.: Die Pauli-Matrizen bilden zusammen mit der Einheitsmatrix eine vollst. Basis im Raum aller komplexen 2x2-Matrizen

5.3 Spin im Magnetfeld

Exp. (vgl.3.4) $\bar{\mu}_s = -g_s \mu_B \frac{\bar{s}}{\hbar}$

mit $g_s = 2, \mu_B = \frac{e}{2m} \hbar$, d.h. $\bar{\mu}_s = -\frac{e}{m} \bar{s}$ Energie eines mag. Moments im homogenen B-Feld gegeben durch

$$E = -\bar{\mu} \bar{B} = \frac{e}{m} \bar{s} \bar{B}$$

jetzt Übergang zu Spinoperator \hat{s} , damit Hamiltonoperator $\hat{H}_s = \frac{e}{m} \bar{B} \hat{s}$

\Rightarrow stationäre SG

$$\frac{e}{m} \bar{B} \hat{s} \varphi = E \varphi$$

bzw. zeitabhängige SG

$$\frac{e}{m} \bar{B} \hat{s} \varphi = i \hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t}$$

mit $\bar{B} = (B_x, B_y, B_z)$

und $\hat{s} = \frac{\hbar}{2} \left\{ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right\}$ folgt

$$\hat{H}_s = \underbrace{\frac{e\hbar}{2m}}_{\mu_B} \begin{pmatrix} B_z & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & -B_z \end{pmatrix}$$

Jetzt Spindynamik im \bar{B} -Feld

speziell $\bar{B} = (0, 0, B_z)$

$$\Rightarrow \hat{H}_s = \frac{e\hbar}{2m} \begin{pmatrix} B_z & 0 \\ 0 & -B_z \end{pmatrix}$$

damit SG

$$\mu_B B_z \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \varphi = i \hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t}$$

allg. Lsg. der SG gegeben durch Superposition der stationären Lsg. mit Phasenfaktoren $e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$ (vgl. Physik C, 3.2); d.h. hier:

$$\varphi(t) = a e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\uparrow} t} \varphi_{\uparrow} + b e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\downarrow} t} \varphi_{\downarrow}$$

bekannt:

$$E_{\uparrow} = \underbrace{g_s}_{2} \underbrace{\mu_B}_{\frac{e}{2m} \hbar} \underbrace{m_s^{\uparrow}}_{\frac{1}{2}} B_z = \frac{e\hbar}{2m} B_z$$

mit Abkürzung $\omega_0 = \frac{e}{m} B_z$ folgt

$$E_{\uparrow} = \frac{\hbar}{2} \omega_0, \text{ entsprechend } E_{\downarrow} = -\frac{\hbar}{2} \omega_0$$

ω_0 ..Zyklotronfrequenz

damit allg. Lsg:

$$\varphi(t) = a e^{-i\omega_0 t/2} \varphi_{\uparrow} + b e^{i\omega_0 t/2} \varphi_{\downarrow}$$

"Messung" einer Spinkomponente entspricht Erwartungswertbildung mit dem entsprechenden Operator

jetzt Erwartungswert von S_z

$$\langle S_z \rangle = \langle \varphi | \hat{S}_z | \varphi \rangle$$

(vgl. Spinoren in 5.1)

$$= \underbrace{(a^* e^{i\omega_0 t/2}, b^* e^{-i\omega_0 t/2})}_{\langle \varphi |} \underbrace{\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{\hat{S}_z} \underbrace{\begin{pmatrix} a e^{-i\omega_0 t/2} \\ b e^{i\omega_0 t/2} \end{pmatrix}}_{| \varphi \rangle} = \frac{\hbar}{2} (|a|^2 - |b|^2) ..$$

... zeitlich konstant; analog

$$\langle S_{x,y} \rangle \propto \cos \omega_0 t, \sin \omega_0 t \quad (\text{Übung})$$

"Präzessionsbewegung" q.m. gerechtfertigt!

6 QM des Atoms im Magnetfeld

6.1 Minimale Kopplung

Bisher Bewegung ohne Magnetfeld

$$\bar{p} \rightarrow \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \bar{\nabla} \quad \text{in Ortsdarstellung}$$

Jetzt Bewegung im Magnetfeld, ersetzen kinematischen Impuls

$$\bar{p} = m\bar{v}$$

durch kanonischen Impuls

$$\bar{p} = m\bar{v} - q\bar{A}$$

(mit \bar{A} ... Vektorpotential, d.h. $\bar{B} = \text{rot}\bar{A}$)

und in der SG des freien Elektrons

$$\frac{\hbar}{i} \bar{\nabla} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \bar{\nabla} + e\bar{A}$$

damit

Hamiltonoperator des freien Elektrons in minimaler Kopplung

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \bar{\nabla} + e\bar{A} \right)^2 - e\varphi$$

mit elektr. Potential φ , $\bar{E} = -\bar{\nabla}\varphi$

($V = -e\varphi$... potentielle Energie des Elektrons)

6.2 Normaler Zeeman-Effekt

$$\left(\frac{\hbar}{i} \bar{\nabla} + e\bar{A} \right)^2 = -\hbar^2 \Delta + \frac{\hbar}{i} e \bar{\nabla} \bar{A} + \frac{\hbar}{i} e \bar{A} \bar{\nabla} + e^2 \bar{A}^2$$

$\bar{\nabla} \bar{A}$ eigentlich $\bar{\nabla}(\bar{A}\Psi) = \Psi \underbrace{\bar{\nabla} \bar{A}}_{\text{div} A} + \bar{A} \bar{\nabla} \Psi$

wegen $\text{div} A = 0$ (Coulombbeziehung, Physik B) verbleibt

$$\left(\frac{\hbar}{i} \bar{\nabla} + e\bar{A} \right)^2 = -\hbar^2 \Delta + \frac{2\hbar}{i} e \bar{A} \bar{\nabla} + e^2 \bar{A}^2$$

damit \hat{H} in minimaler Kopplung

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{\hbar}{i} \frac{e \bar{A} \bar{\nabla}}{m} + \frac{e^2 \bar{A}^2}{2m} - e\varphi$$

jetzt speziell $\bar{A} = \left(-\frac{B_z}{2} y, \frac{B_z}{2} x, 0 \right)$

$$\bar{B} = \text{rot} \bar{A} = \begin{pmatrix} \bar{e}_x & \bar{e}_y & \bar{e}_z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ -\frac{B_z}{2} y & \frac{B_z}{2} x & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{B_z}{2} + \frac{B_z}{2} \end{pmatrix}$$

d.h. homogenes \bar{B} -Feld $\parallel e_z$

damit Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{B_z e \hbar}{2m i} \left\{ -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} \right\} + \frac{e^2 B_z^2}{8m} (y^2 + x^2) - e\varphi$$

$$= - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - e\varphi}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{B_z e}{2m}\hat{L}_z}_{\hat{H}_1} + O(B^2)$$

\hat{H}_0 - für Elektron im Zentralpotential bereits gelöst, H-Problem

\hat{H}_1 - Störoperator

Letzter Term kann für kleine Felder vernachlässigt werden

Erinnerung Physik C, 8.1.1

In Störungsrechnung 1.Ordnung gilt

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

mit $E_n^{(0)}, \Psi_n^{(0)}$ EW und EV des ungestörten Problems, d.h. von \hat{H}_0

hier $|\Psi_n^{(0)}\rangle \rightarrow |\Psi_{n,l,m}\rangle$ Eigenfunktion des H-Atoms

$$\Rightarrow \Delta E \approx \langle \Psi_{n,l,m} | \frac{B_z e}{2m} \underbrace{\hat{L}_z}_{\hbar m} | \Psi_{n,l,m} \rangle \approx B_z \underbrace{\frac{e\hbar}{2m}}_{\mu_B} m$$

$-l \leq m \leq l$ m = Magnetquantenzahl

\Rightarrow Ergebnis identisch zur klassischen Herleitung in 4.2!

6.3 Pauli-Gleichung und anomaler Zeeman-Effekt

Bisher in SG vernachlässigt:

Spin \rightarrow wechselwirkt mit \vec{B} -Feld (i)

\rightarrow wechselwirkt mit Bahndrehimpuls (ii)

(i) bereits behandelt in 5.3, $\hat{H}_s = \frac{e}{m} \hat{s} \vec{B}$

(ii) Spin-Bahn-WW in 3.5 wird zum Operator

$$V_{l,s} = -\bar{\mu}_s \vec{B}_L = \frac{Ze^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} (\vec{s} \vec{L})$$

$$\rightarrow \frac{Ze^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} (\hat{L} \hat{S})$$

damit Pauli-Gleichung

$$\left\{ \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} + e\vec{A} \right)^2 - e\varphi + \frac{e}{m} \hat{S} \vec{B} + \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m^2 r^3} \hat{L} \hat{S} \right\} \Psi = E\Psi$$

Feinstrukturaufspaltung

sei zunächst $\vec{B} = 0, Z = 1$ (H-Atom)

$$\Rightarrow \hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - e\varphi}_{\hat{H}_0 \dots \text{Wasserstoffatom, Problem gelöst}} + \frac{\mu_0 e^2}{8\pi m^2 r^3} \hat{L} \hat{S}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{C}{r^3} \hat{L} \hat{S} \quad C \dots \text{Konstante}$$

$$\hat{H}_0 |\Psi_{n,l,m}\rangle = E_n \underbrace{|\Psi_{n,l,m}\rangle}_{=|R_{nl}\rangle|\Psi_{lm}\rangle}$$

\hat{H}_0 wirkt nicht auf Spinobservablen, können deshalb zu Spinoren übergehen, die ebenfalls Eigenlösungen von H_0 sind:

$$\left| \Psi_{n,l,m,m_s=\pm\frac{1}{2}} \right\rangle = |R_{nl}\rangle |Y_{lm}\rangle |\chi_{\pm}\rangle$$

Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung auf E_n durch Störungsrechnung 1.Ordnung mit Störoperator

$$\hat{H}_1 = \frac{C}{r^3} \hat{L} \hat{S} = \frac{C}{2r^3} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$$

geeignete Basis zur Auswertung dieses Störoperators sind die gemeinsamen EV zu

$$\hat{H}_0, \hat{J}^2, J_z, \hat{L}^2, \hat{S}^2$$

$$\left| n, j, l, j_z, \frac{1}{2} \right\rangle = |R_{nl}\rangle \left| \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \right\rangle$$

$|R_{nl}\rangle$ - Radialanteil der H-WF

$\left| \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \right\rangle$ - Winkelanteil, Liko von $|Y_{lm}\rangle, |\chi_{\pm}\rangle$

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left\langle n, j, l, j_z, \frac{1}{2} \left| \frac{C}{2r^3} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \right| n, j, l, j_z, \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \frac{C}{2} \underbrace{\left\langle R_{nl} \left| \frac{1}{r^3} \right| R_{nl} \right\rangle}_{\tilde{c} \frac{1}{n^3 l (l + \frac{1}{2}) (l + 1)}} \underbrace{\left\langle \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \left| (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \right| \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \right\rangle}_{\hbar^2 (j(j+1) - l(l+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)) (*)} \\ &= \tilde{c} \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{n^3 l (l + \frac{1}{2}) (l + 1)} \end{aligned}$$

j und l nicht unabhängig voneinander, nur 2 Möglichkeiten

$$j = l + \frac{1}{2}, \quad j = l - \frac{1}{2} \quad \text{einsetzen liefert}$$

$$\Delta E_{n,j=l+\frac{1}{2}} = \tilde{c} \frac{1}{n^3 \left(l + \frac{1}{2}\right) (l + 1)}$$

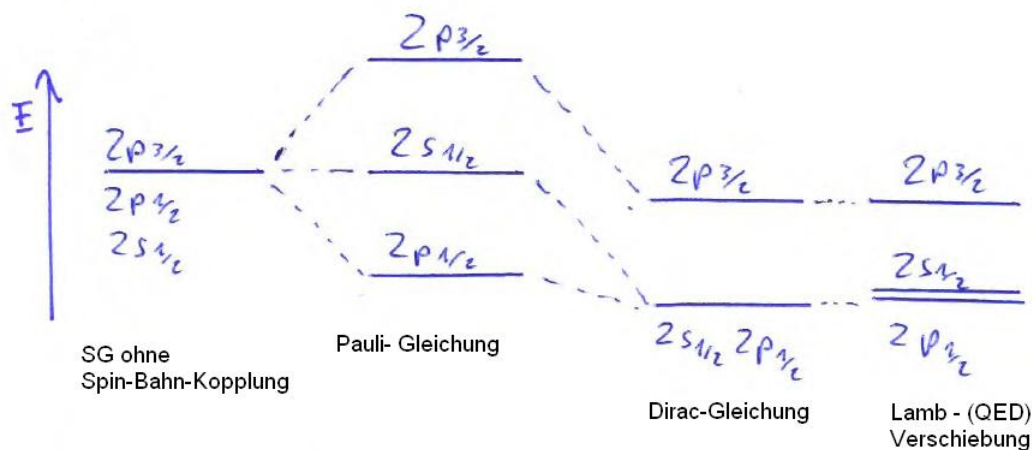
$$\Delta E_{n,j=l-\frac{1}{2}} = -\tilde{c} \frac{1}{n^3 \left(l + \frac{1}{2}\right) l}$$

\Rightarrow Niveaus mit $j = l \pm \frac{1}{2}$ werden angehoben beziehungsweise abgesenkt

keine Energieverschiebung für $l = 0$ (sieht man in (*))

Problem: Spin-Bahn-Aufspaltung nach Pauli-Gleichung entspricht nicht dem Experiment, in dem die Aufspaltung nur von j , aber nicht von l abhängt! Ursache: relativistische Effekte

Beispiel



jetzt (schwaches) Magnetfeld einschalten \rightarrow anomaler Zeeman-Effekt

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} + e\vec{A} \right)^2 - e\varphi + \frac{e}{m} \hat{S} \vec{B} + \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m^2 r^3} \hat{L} \hat{S}$$

analog 6.2

$$\vec{A} = \left(-\frac{B_z}{2} y, \frac{B_z}{2} x, 0 \right)$$

$$\Rightarrow \vec{B} = (0, 0, B_z)$$

vernachlässigen Termine in B^2 , sei $Z = 1$ damit

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - e\varphi + \frac{B_z e}{2m}\hat{L}_z + \frac{e}{m}B_z\hat{S}_z + \frac{\mu_0 e^2}{8\pi m^2 r^3}\hat{L}\hat{S} \\ &= \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - e\varphi + \frac{\mu_0 e^2}{8\pi m^2 r^3}\hat{L}\hat{S}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar}B_z(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)}_{\hat{H}_1}\end{aligned}$$

\hat{H}_1 - Störoperator

\hat{H}_0 - Wasserstoffatom mit Spin-Bahn-Kopplung, Eigenfunktion bekannt

$|R_{nl}\rangle \left| \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \right\rangle$ (in Wirklichkeit wird der Radialanteil der WF durch Spin-Bahn-Kopplung modifiziert, hier vernachlässigt)

1. Ordnung Störungstheorie mit Störoperator

$$\hat{H}_1 = \frac{\mu_B}{\hbar}B_z(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) = \frac{\mu_B}{\hbar}B_z(\hat{J}_z + \hat{S}_z)$$

gibt Energieverschiebung

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{\mu_B}{\hbar}B_z \underbrace{\langle R_{nl}|R_{nl}\rangle}_1 \left\langle \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \left| \hat{J}_z + \hat{S}_z \right| \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \right\rangle \\ &= \frac{\mu_B}{\hbar}B_z \left(m_j \hbar + \left\langle \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \left| \hat{S}_z \right| \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \right\rangle \right)\end{aligned}$$

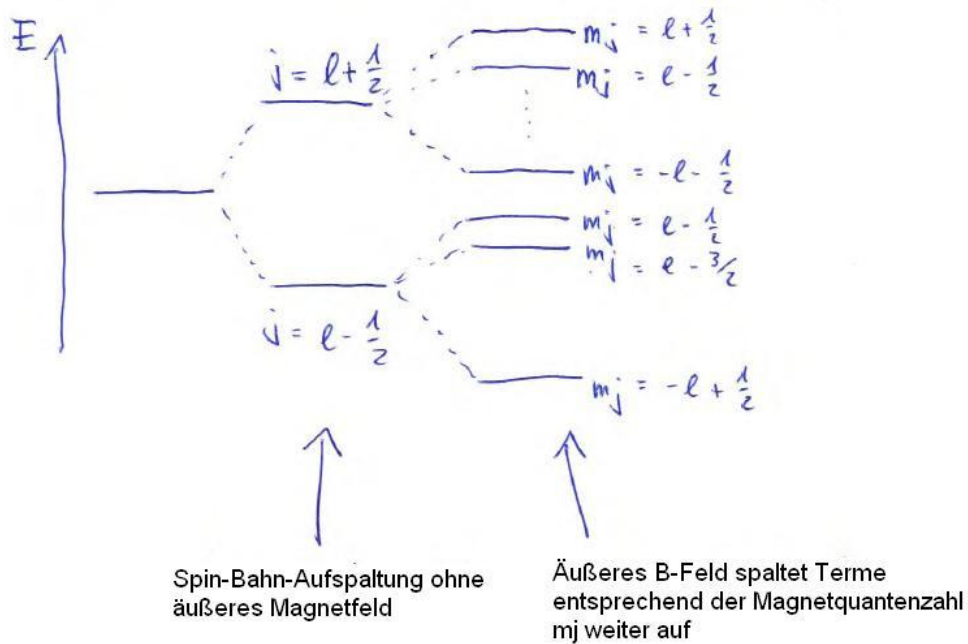
für 2. Summand folgt nach Wigner-Eckard Theorem: die Spin-Komponenten $\perp \bar{J}$ mitteln sich aus und geben keinen Beitrag

$$\begin{aligned}\rightarrow \left\langle \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \left| \hat{S}_z \right| \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \right\rangle &= \left\langle \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \left| \left(\frac{\hat{J}\hat{S}}{\hat{J}^2} \right) J_z \right| \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \right\rangle \\ &= mj\hbar \left\langle \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \left| \frac{\hat{J}\hat{S}}{\hat{J}^2} \right| \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \right\rangle \\ &= \frac{mj\hbar}{j(j+1)\hbar^2} \underbrace{\left\langle \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \left| \hat{J}\hat{S} \right| \varphi_{n,j,l,j_z,\frac{1}{2}} \right\rangle}_{\frac{1}{2}(\hat{J}^2 + \hat{S}^2 - \hat{L}^2)}\end{aligned}$$

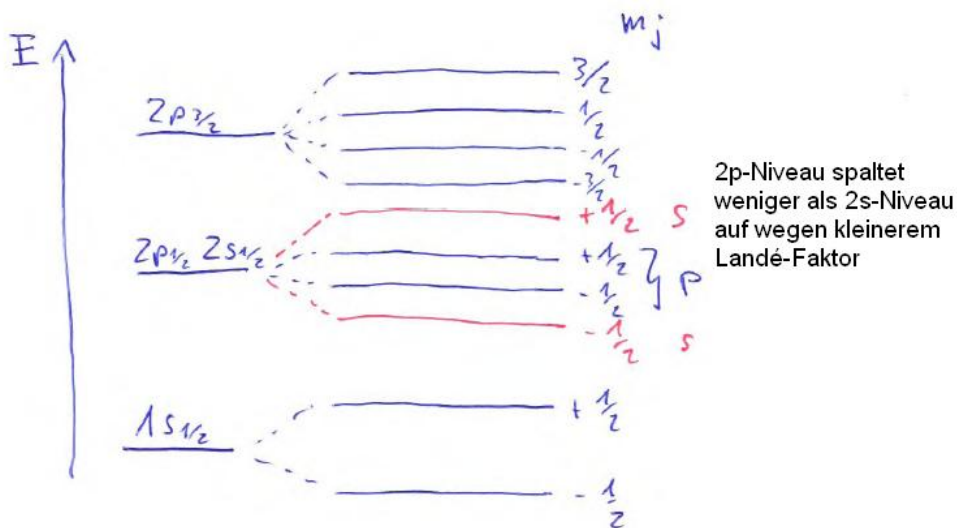
damit insgesamt

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{\mu_B}{\hbar}B_z \left(\hbar m_j + \hbar m_j \frac{(j(j+1) - l(l+1) + s(s+1))}{2j(j+1)} \right) \\ &= \mu_B B_z m_j \underbrace{\left(1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + 3/4}{2j(j+1)} \right)}_{g_j \dots \text{Landé-Faktor}}\end{aligned}$$

Damit Ergebnisse des semiklassischen Vektormodells aus Abschnitt 4.2 reproduziert, schematisch folgende Aufspaltung:



Bsp.: Niveaufspaltung beim H-Atom



Paschen-Back-Effekt

Hamiltonoperator der Pauli-Gleichung mit $B = (0, 0, B_z)$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - e\varphi + \frac{\mu_B}{\hbar}B_z(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \frac{\mu_B e^2}{8\pi m^2 r^3}\hat{L}\hat{S}$$

für starke B-Felder können wir den letzten Term vernachlässigen, damit

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

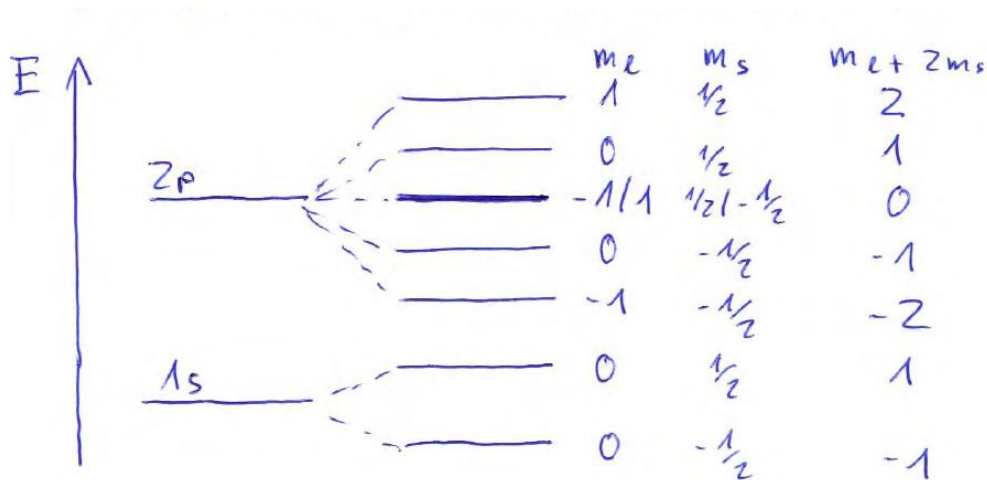
mit $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - e\varphi$ ungestörtes (H-) Atom mit EV $|R_{nl}\rangle |Y_{lm}\rangle |\chi_{\pm}\rangle$

und $\hat{H}_1 = \frac{\mu_B}{\hbar}B_z(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$... Störoperator

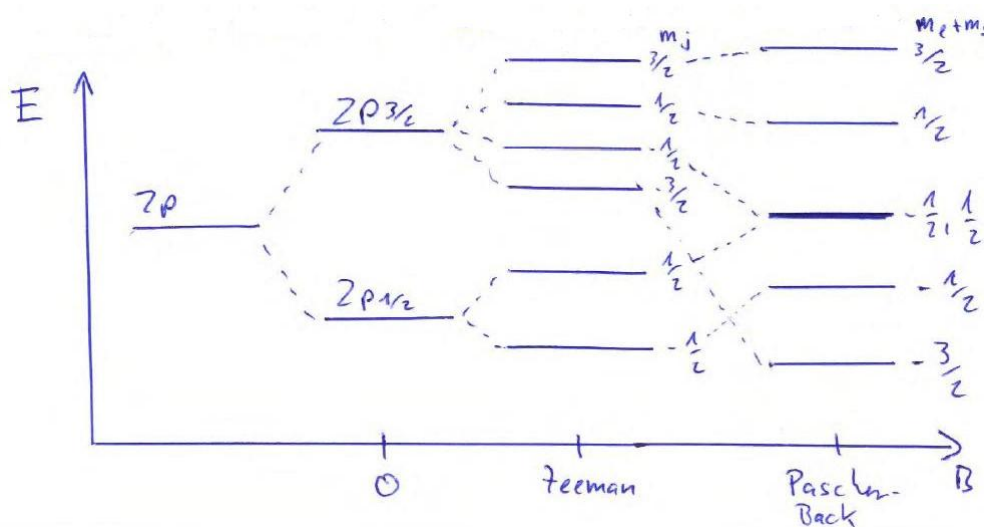
damit Energiekorrekturen in 1. Ordnung Störungstheorie

$$\Delta E = \langle R_{nl}|R_{nl}\rangle \underbrace{\left\langle Y_{lm} \left| \frac{\mu_B B_z}{\hbar} \hat{L}_z \right| Y_{lm} \right\rangle}_{\frac{\mu_B B_z}{\hbar} m_l} \langle \chi_s | \chi_s \rangle + \langle R_{nl}|R_{nl}\rangle \langle Y_{lm} | Y_{lm} \rangle \underbrace{\left\langle \chi_s \left| 2 \frac{\mu_B B_z}{\hbar} \hat{S}_z \right| \chi_s \right\rangle}_{2m_s \frac{\mu_B B_z}{\hbar}}$$

Niveaufspaltung entsprechend m_l, m_s



Bsp.: 2p-Niveau in Abhängigkeit der Feldstärke



7 Atome im elektrischen Feld

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad \vec{E} = (0, 0, E)$$

\hat{H}_0 → atomarer Hamiltonoperator

\hat{H}_1 → Störpotential $\hat{H}_1 = eEz$

Störungsrechnung 1. Ordnung

$$\Delta E_n^{(1)} = eE \langle \Psi_n^{(0)} | z | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

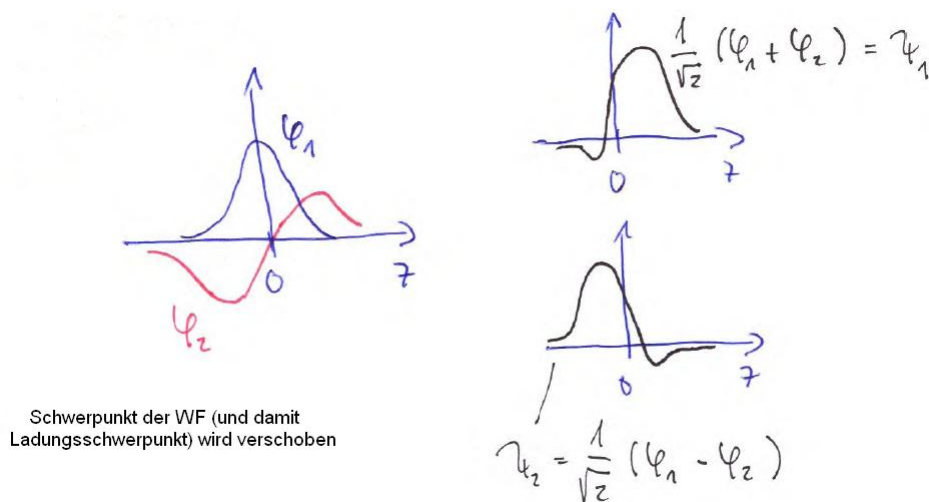
verschwindet aus Symmetriegründen für WF, die symmetrisch/ antisymmetrisch in z sind

⇒ Im allgemeinen keine lineare Energieverschiebung

Ausnahme: entartete Zustände $\Psi_{n\alpha}$ zur gleichen Energie

Entartung wird durch elektrisches Feld aufgehoben

Bsp.:



Ψ_1/Ψ_2 haben unterschiedliche Energien bezüglich eines in z-Richtung liegenden E-Feldes

⇒ linearer Stark-Effekt

(Theorie siehe Physik C, 8.1.4)

Auch bei Systemen, die keinen linearen Starkeffekt zeigen ($\Delta E^{(1)} = 0$), wird der quadratische Starkeffekt beobachtet:

Störungsrechnung 2. Ordnung

$$\Delta E_n = E_n^{(0)} + \Delta E_n^{(1)} + \sum_{l \neq n} \frac{|H_{1,nl}|^2}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}$$

mit $H_{1,nl} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi_l^{(0)} \rangle$

Interpretation:

äußeres Feld \vec{E} induziert im Atom ein Dipolmoment

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}$$

mit $\alpha =$ Polarisierbarkeit

Energie des Dipolmoments im E-Feld

$$V_{el} = \frac{1}{2} \vec{p} \vec{E} = \frac{1}{2} \alpha E^2$$

Bem.:

α ist abhängig vom jeweiligen Zustand $|\Psi_n\rangle$

8 Dirac-Gleichung

- Pauli-Gleichung beschreibt Exp. nur unzureichend
- Einführung des Spins als "Korrektur" der SG theoretisch unbefriedigend

⇒ Suche nach besserer Theorie!

SG für freies Teilchen durch einfache Ersetzung

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$$

damit

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \Psi$$

verallgemeinern dieses Rezept auf relativistische Energie -Impuls-Beziehung

$$E = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m_0^2 c^4} \quad (\text{Phys. A, 8.3.2})$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \sqrt{-c^2 \hbar^2 \Delta + m_0^2 c^4} \Psi$$

bzw. quadriert

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = \{-c^2 \hbar^2 \Delta + m_0^2 c^4\} \Psi$$

mit d'Alembert-Operator $\square = -\Delta + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}$ folgt

$$\left\{ \square + \left(\frac{m_0 c}{\hbar} \right)^2 \right\} \Psi = 0$$

Klein-Gordon-Gleichung

Lösungen?

Ansatz $\Psi(r, t) = e^{i(\vec{k}\vec{r} + \omega t)}$

$$\Rightarrow \underbrace{\hbar^2 \omega^2}_{E^2} = c^2 \underbrace{\hbar^2 \vec{k}^2}_{\vec{p}^2} + m_0^2 c^4$$

$$\Rightarrow E \pm \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m_0^2 c^4}$$

D.h. freies Teilchen mit negativer Energie! (aus diesem Grund wurde von Schrödinger die KG-Gleichung verworfen)

⇒ Interpretation von Feynman und Stückelberg: Lösungen mit neg. Energie sind Antiteilchen, die sich rückwärts in der Zeit bewegen

weiteres Problem: Teilchendichte der KG-Gleichung ist nicht positiv definit

⇒ Interpretation von Pauli und Weisskopf: Teilchendichte → Ladungsdichte

D.h. relativistische QM sagt Ladungen und Antiteilchen voraus! KG Gleichung wird zur Beschreibung von Teilchen mit Spin Null verwendet. Dirac hat sich an der Wurzel gestört und eine Linearisierung versucht

$$E = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m_0^2 c^4} \stackrel{!}{=} \alpha_1 c p_x + \alpha_2 c p_y + \alpha_3 c p_z + \beta m_0 c^2$$

erfüllt durch Matrizen

$$\alpha_i = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{bmatrix}$$

$$\beta = \begin{bmatrix} 1_{2 \times 2} & 0 \\ 0 & -1_{2 \times 2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

mit σ_i .. Pauli-Matrizen

(Beweis: Übung)

mit der Ersetzung $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ und $p_j \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j}$ folgt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left\{ \alpha_1 \frac{\hbar c}{i} \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\hbar c}{i} \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\hbar c}{i} \frac{\partial}{\partial z} + \beta m_0 c^2 \right\} \Psi$$

Dirac-Gleichung

α_i und β sind 4x4 Matrizen

$$\Rightarrow \Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}$$

Interpretation: $\Psi_1|\Psi_2$ Teilchen mit positiver Energie mit Spin $\uparrow\downarrow$

$\Psi_3|\Psi_4$ Teilchen mit negativer Energie mit Spin $\uparrow\downarrow$ (Antiteilchen)

Bem.: Aus der Dirac-Gleichung folgt zwanglos $g_s = 2$

9 Optische Übergänge

9.1 Zeitabhängige Störungstheorie

(nur falls nicht in Physik C behandelt)

sei $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$

\hat{H}_1 - zeitabhängige Störung

Lösung des ungestörten, stationären Problems

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$$

sei bekannt, es gelte

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm}, \quad \sum_n |n\rangle \langle n| = \hat{I}$$

gesucht ist Lösung des zeitabhängigen Problems

$$i\hbar \left| \dot{\Psi}(t) \right\rangle = \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle$$

entwickeln $|\Psi(t)\rangle$ nach $|n\rangle$

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \sum_n \tilde{c}_n(t) |n\rangle \\ &= \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle \end{aligned}$$

$e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$ - Zeitabhängigkeit der Lösung des stat. Problems

damit in SG

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle + i\hbar \sum_n c_n(t) \left(-\frac{i}{\hbar} E_n \right) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle \\ = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \underbrace{\hat{H}_0 |n\rangle}_{E_n |n\rangle} + \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \hat{H}_1(t) |n\rangle \end{aligned}$$

es verbleibt

$$\sum_n i\hbar \dot{c}_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \hat{H}_1 |n\rangle \quad | \langle m |$$

$$i\hbar \dot{c}_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} = \sum_n \langle m | \hat{H}_1(t) | n \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} c_n(t)$$

mit Abkürzung $\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}$... Übergangsfrequenz, folgt Bewegungsgleichung für $c_m(t)$:

$$i\hbar \dot{c}_m(t) = \sum_n \langle m | \hat{H}_1(t) | n \rangle e^{-i\omega_{nm}t} c_n(t)$$

System von (im allgemeinen unendlich vieler) DGL mit zeitabhängigen Koeffizienten
Falls das System zur Zeit $t_0 = 0$ im Zustand $|l\rangle$ ist, ist $|c_n(t)|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das System durch die Störung \hat{H}_1 zur Zeit t in den Zustand $|n\rangle$ übergegangen ist.

approximative Lösung durch Integration

$$\int_{t_0}^t d\tau \Rightarrow c_m(t) = c_m(t_0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_{t_0}^t d\tau H_{1mn}(\tau) e^{-i\omega_{nm}\tau} c_n(\tau) \quad (*)$$

falls \hat{H}_1 klein und τ "kurz" gilt $c_n(t) \approx c_n(t_0)$

$$\Rightarrow c_m(t) \approx c_m^{(1)}(t) = c_m(t_0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n(t_0) \int_{t_0}^t d\tau H_{1mn}(\tau) e^{-i\omega_{nm}\tau}$$

Bem.: Die Koeffizienten höherer Ordnung folgen systematisch durch Einsetzen von $c_m^1(t)$ unter dem Integral (*)

9.2 Fermis Goldene Regel

Stören unser System durch zeitabhängiges, monochromatisches Lichtfeld

$$\bar{E}(\bar{x}, t) = \bar{a} \left(F e^{i(\bar{k}\bar{x} - \omega t)} + F^* e^{-i(\bar{k}\bar{x} - \omega t)} \right)$$

d.h. Störpotential $V(t) = \underbrace{-e\bar{x}\bar{E}(\bar{x}, t)}_{=\hat{H}_1(t)}$

einsetzen

$$\hat{H}_1 = \underbrace{-e\hat{x}\bar{a}e^{ik\hat{x}}F}_{\hat{A}} e^{-i\omega t} \underbrace{-e\hat{x}\bar{a}e^{-ik\hat{x}}F^*}_{\hat{A}^+} e^{i\omega t}$$

$|\bar{k}||\bar{x}| = \frac{2\pi}{\lambda}|\bar{x}|$.. klein, falls $|\bar{x}| \ll \lambda$, d.h für Atome in nicht zu kurzwelliger Strahlung gilt:

$$\hat{A} \approx -e\hat{x}\bar{a}F, \quad \hat{A}^+ \approx -e\hat{x}\bar{a}F^*$$

damit

$$H_{1,ml}(\tau) = \underbrace{A_{ml}}_{\langle m|\hat{A}|l\rangle} e^{-i\omega\tau} + A_{ml}^* e^{i\omega\tau}$$

$-F\bar{a}\langle m|e\hat{x}|l\rangle$

d.h. nach 1. Ordnung Störungstheorie (9.1)

$$c_m^{(1)}(t) = c_m(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \sum_n H_{1mn}(\tau) e^{-i\omega_{nm}\tau} c_n(0)$$

Seit Atom für $t_0 = 0$ (vor dem Einschalten des Feldes) in $|l\rangle$, d.h. $c_n(0) = \delta_{nl}$

dann ergibt sich für $m \neq l$

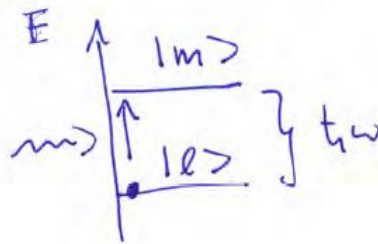
$$c_m^{(1)}(t) = \left[\frac{A_{ml}}{i\hbar} \frac{e^{-i(\omega_{lm}+\omega)\tau}}{-i(\omega_{lm}+\omega)} \right]_0^t + \left[\frac{A_{ml}^*}{i\hbar} \frac{e^{-i(\omega_{lm}-\omega)\tau}}{-i(\omega_{lm}-\omega)} \right]_0^t$$

mit $\omega_{lm} = -\omega_{ml}$

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{A_{ml}}{i\hbar} \frac{e^{i(\omega_{lm}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{ml} - \omega)} + \frac{A_{ml}^*}{i\hbar} \frac{e^{i(\omega_{lm}-\omega)t} - 1}{(-i)(\omega_{lm} - \omega)}$$

jetzt speziell Absorption

$\omega_{ml} \approx \omega$ d.h. näherungsweise in Resonanz, $E_l \approx E_c + \hbar\omega$



\Rightarrow 1. Summand dominiert wegen kleinem Nenner

$$\Rightarrow c_m^{(1)}(t) \approx \frac{A_{ml}}{i\hbar} \frac{e^{i(\omega_{ml}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{ml} - \omega)}$$

gilt

$$|e^{ix} - 1|^2 = \left| e^{\frac{x}{2}} e^{i\frac{x}{2}} - e^{-i\frac{x}{2}} \right|^2$$

$$= \underbrace{|e^{i\frac{x}{2}}|^2}_1 \underbrace{|(e^{i\frac{x}{2}} - e^{-i\frac{x}{2}})|^2}_{2i \sin \frac{x}{2}}$$

$$= 4 \sin^2 \frac{x}{2}$$

$$\Rightarrow |c_m^{(1)}(t)|^2 = P_{l \rightarrow m}(t)$$

$$= \frac{|A_{ml}|^2}{\hbar^2} \frac{4 \sin^2 \frac{\omega_{ml} - \omega}{2} t}{(\omega_{ml} - \omega)^2}$$

$$= \frac{|A_{ml}|^2}{\hbar^2} 4 \underbrace{\frac{\sin^2((\omega_{ml} - \omega) \frac{t}{2})}{(\omega_{ml} - \omega)^2 \frac{t}{2}}}_{\xrightarrow{t \rightarrow \infty} \pi \delta(\omega_{ml} - \omega)} \frac{t}{2}$$

$$\left(\text{Bem.: } \delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 kx}{kx^2} \right)$$

d.h.

$$P_{l \rightarrow m}(t) = |A_{ml}|^2 \frac{2\pi t}{\hbar^2} \delta(\omega_{ml} - \omega)$$

Übergangsrate $w_{lm} := \frac{d}{dt} P_{lm}(t)$.. Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$w_{lm} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |A_{ml}|^2 \delta(\omega_{lm} - \omega)$$

"Fermis Goldene Regel"

Bem.:

- Energieerhaltung durch δ - Funktion
- Übergangsrate $\propto |\text{Übergangsmatrixelement}|^2$

9.3 Auswahlregeln

Übergangsrate $w_{lm} \propto |A_{ml}|^2$ mit

$$A_{ml} \propto \langle m | e^{\frac{1}{x}} | l \rangle =: d_{ml} \dots \text{Dipolmatrixelement}$$

\Rightarrow nicht alle energetisch möglichen Übergänge zwischen Zuständen $|m\rangle$ und $|l\rangle$ finden tatsächlich statt bei opt. Anregung

$d_{ml} \neq 0 \rightarrow$ "erlaubter Übergang"

$d_{ml} = 0 \rightarrow$ Übergang "symmetrieverboten"

Berechnung für d_{ml} für Wasserstoffatom

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} d_{ml}^x \\ d_{ml}^y \\ d_{ml}^z \end{pmatrix} &= e \left\langle R_{n'l'} e^{im'\varphi} P_{l'}^{m'} \left| \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right| R_{nl} e^{im\varphi} P_l^m \right\rangle \\ &\propto \int r^2 dr R_{n'l'} r R_{nl} \int \int d\cos\vartheta d\varphi e^{i(m-m')\varphi} P_{l'}^{m'} P_l^m \begin{pmatrix} \sin\vartheta \cos\varphi \\ \sin\vartheta \sin\varphi \\ \cos\vartheta \end{pmatrix} \\ &\neq 0 \text{ für } \begin{cases} l' - l = \Delta l = \pm 1 \\ m' - m = \Delta m = 0, \pm 1 \end{cases} \end{aligned}$$

\rightarrow Auswahlregeln für opt. Übergänge im Zentralfeld

Bem.:

- Oft keine explizite Rechnung erforderlich, sondern Symmetrieüberlegung ausreichend:
falls $\Psi(-\vec{x}) = \Psi(\vec{x}) \rightarrow$ WF mit pos. Parität
falls $\Psi(-\vec{x}) = -\Psi(\vec{x}) \rightarrow$ WF mit neg. Parität
bei erlaubten Übergängen tritt immer Paritätsänderung auf (Beweis: Übung)
 \Rightarrow können aus opt. Spektroskopie an Atomen nicht nur Informationen über energetische Niveaus sondern auch über Symmetrien der WF gewinnen!
- Auswahlregel $\Delta l = l' - l = \pm 1$
+ Drehimpulserhaltung erfordert, daß das Photon einen Eigendrehimpuls hat! Spin ist parallel/antiparallel zur Ausbreitungsrichtung, entspricht rechts- bzw. links-polarisiertem Licht

- Bei der Ableitung der Übergangsrate wurden Approximation gemacht, eigentlich muß das allgemeinere Matrixelement $\langle m | e^{\frac{1}{2}\vec{x}} e^{i\vec{k}\cdot\hat{x}} | l \rangle$ berechnet werden
 \Rightarrow auch wenn ein Übergang dipolverboten ist, können (sehr schwach, $\propto 10^{-8}$) Übergänge höherer Ordnung erlaubt sein

10 Mehrelektronensysteme

10.1 Identische Teilchen

bisher H , bzw. H - ähnliche Atome betrachtet, dabei jeweils auf ein Elektron fokussiert, das sogenannte "Leuchtelektron"

typischerweise viele Elektronen

brauchen Vielteilchenwellenfunktion

$$|\Psi\rangle \rightarrow \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N)$$

(\bar{x}_i Koordinaten aller N -Teilchen)

SG:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) = \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + V(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) \right\} \Psi$$

Lösung beliebig kompliziert, machen vereinfachend die Annahme "unabhängiger Teilchen", d.h. die Elektronen "sehen" sich untereinander nicht, d.h. Coulombabstoßung der Elektronen klein gegenüber der Bindungsenergie im Zentralpotential

$$\Rightarrow \hat{H} = \sum_i^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + V(\bar{x}_i) = \sum_i^N \hat{H}_i$$

zunächst $N = Z$

machen Ansatz $\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = \Psi_1(\bar{x}_1)\Psi_2(\bar{x}_2)$

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\Psi_1(\bar{x}_1)\Psi_2(\bar{x}_2) \\ &= \Psi_2 \underbrace{\hat{H}_1\Psi_1}_{E_1\Psi_1} + \Psi_1 \underbrace{\hat{H}_2\Psi_2}_{E_2\Psi_2} \end{aligned}$$

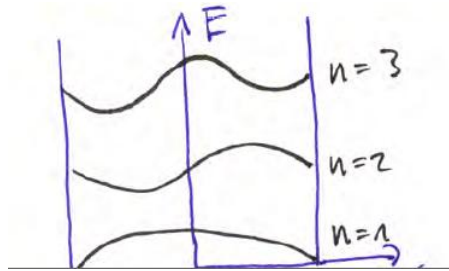
$$= (E_1 + E_2)\Psi$$

D.h. für N unabhängige Teilchen gilt

$\Psi = \Psi_1\Psi_2\dots\Psi_N$ ist eine spezielle Lösung und die zugehörige Energie ist $E = \sum_i^N E_i$

Bsp.: Zwei Teilchen im Potentialtopf

$$E_n = n^2 K \quad \text{mit} \quad K = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$



die Teilchen seien in $n_1 = 1$ und $n_2 = 3$

$$\Rightarrow E_{12} = E_1 + E_2 = (n_1^2 + n_2^2)k$$

$$\Psi_{1,2} = \Psi_1(1)\Psi_2(2) = \frac{2}{a} \cos \frac{\pi}{a} \underbrace{\lambda_1}_1 x_1 \cos \frac{\pi}{a} \underbrace{\lambda_2}_3 x_2$$

$\Psi_1(1)$ - Teilchen 1 in Zustand 1

Untersuchen Zustand in dem Teilchen vertauscht sind

$$\Psi_{2,1} = \hat{P}_{\bar{x}} \Psi_{1,2} = \Psi_1(2)\Psi_2(1) = \frac{2}{a} \cos \frac{\pi}{a} \lambda_1 x_2 \cos \frac{\pi}{a} \lambda_2 x_1$$

$\hat{P}_{\bar{x}}$ - Operator, der die Positionen vertauscht

offensichtlich $E_{2,1} = E_{1,2}$ und

$$\langle \Psi_{1,2} | \Psi_{2,1} \rangle = \underbrace{\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle}_0 \underbrace{\langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle}_0 = 0$$

d.h. die beiden Zustände sind orthogonal

$P_{1,2}$... Wahrscheinlichkeit, Teilchen 1 in Zustand 1, Teilchen 2 in Zustand 2 zu finden

$$P_{1,2} = |\Psi_{1,2}|^2 = \frac{4}{a^2} \cos^2 \left(\frac{\pi}{a} \lambda_1 x_1 \right) \cos^2 \left(\frac{\pi}{a} \lambda_2 x_2 \right)$$

$$P_{2,1} = |\Psi_{2,1}|^2 = \frac{4}{a^2} \cos^2\left(\frac{\pi}{a}\lambda_1 x_2\right) \cos^2\left(\frac{\pi}{a}\lambda_2 x_1\right)$$

i. allg. $P_{1,2} \neq P_{2,1}$ für $x_1 \neq x_2$!

Falls die Teilchen ununterscheidbar sind, wie z.B. Elektronen, ist dieses Ergebnis unphysikalisch!

⇒ Lösung des Problems: Bilden neue Liko aus den orthogonalen WF $\Psi_{1,2}$ und $\Psi_{2,1}$

$$\Psi_S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{1,2} + \Psi_{2,1}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1(1)\Psi_2(2) + \Psi_1(2)\Psi_2(1))$$

$$\Psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{1,2} - \Psi_{2,1}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1))$$

(Übung: zeigen, daß $\langle \Psi_S | \Psi_S \rangle = 1$; $\langle \Psi_A | \Psi_A \rangle = 1$, wenn die Einteilchenwellenfunktion $\Psi_j(j)$ normiert ist)

Offensichtlich

$$\Psi_S(2, 1) = \hat{P}_x \Psi_S(1, 2) = \Psi_S(1, 2)$$

WF symmetrisch bzgl. Teilchenaustausch

$$\Psi_A(2, 1) = \hat{P}_x \Psi_A(1, 2) = -\Psi_A(1, 2)$$

WF antisymmetrisch bzgl. Teilchenaustausch

$$\Rightarrow P_{1,2} = P_{2,1} \text{ für } \Psi_{S/A}$$

d.h. die neuen Liko tragen der Ununterscheidbarkeit von identischen Teilchen (z.B. Elektronen) Rechnung

Für Vertauschungsoperator \hat{P}_x gilt

$$\hat{P}_x^2 = \hat{P}_x \hat{P}_x = \hat{I}$$

$$\text{damit } \hat{P}_x^2 \Psi(1, 2) = a^2 \Psi(1, 2) = \Psi(1, 2)$$

d.h. EW $a = \pm 1$, d.h. $a \in \mathbb{R} \Rightarrow \hat{P}_x$ hermitescher Operator

weiter gilt $[\hat{P}_x, \hat{H}] = 0$, Beweis:

$$\hat{P}_x \hat{H} \Psi(1, 2) = \hat{P}_x (E_1 + E_2) \Psi(1, 2) = (E_1 + E_2) \underbrace{\hat{P}_x \Psi(1, 2)}_{\Psi(2,1)} = \underbrace{(E_1 + E_2) \Psi(2,1)}_{\hat{H} \Psi(2,1)}$$

$$\hat{H}\hat{P}_x\Psi(1,2) = \hat{H}\Psi(2,1)$$

(Erinnerung Physik C 4.6.1)

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}] \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle$$

wegen $[\hat{P}_x, \hat{H}] = 0$ und $\frac{\partial \hat{P}_x}{\partial t} = 0$ sind die EW $a = \pm 1$ Erhaltungsgrößen des Systems, d.h.

Der Symmetriecharakter eines Systems unter Vertauschen der Koordinaten von zwei Teilchen ist eine Erhaltungsgröße

Allgemein gilt:

Ein Vielteilchensystem ununterscheidbarer Teilchen ist in jedem Fall entweder symmetrisch oder antisymmetrisch bei Teilchenaustausch und behält diese Eigenschaft bei.

Für $x_1 = x_2$ gilt

$$|\Psi_S|^2 = 2|\Psi_1(x)|^2|\Psi_2(x)|^2$$

$$|\Psi_A|^2 = 0$$

(Beweis: Übung)

D.h. bei einem antisymmetrischen System gibt es keine Wahrscheinlichkeit, identische Teilchen bei den gleichen Koordinaten zu finden.

Bei einem symmetrischen System ist die Wahrscheinlichkeit gleicher Koordinaten doppelt so groß wie bei unterscheidbaren Teilchen!

Symmetrieeigenschaften des Systems hängen von der Natur der Teilchen ab:

- Teilchen mit halbzahligem Spin haben antisymmetrische WF (Bsp.: Elektron, Proton,...)
 - werden als Fermionen bezeichnet
 - können gleiche Quantenzahlen (oben: gleiche Koordinaten) nicht besetzen
 - ⇒ daraus resultiert z.B. der Schalenbau der Atome
- Teilchen mit ganzzahligem Spin haben symmetrische WF (Bsp.: Photonen, Phononen,...)

→ werden als Bosonen bezeichnet

→ besetzen bevorzugt die gleichen Quantenzahlen (oben: die gleichen Koordinaten)

10.2 Fermionen

speziell Elektronen; e^- mit verschiedenen Spin-Orientierungen sind prinzipiell unterscheidbar (z.B. durch Anlegen eines B-Feldes)

⇒ Beziehen Spin-Koordinaten mit ein, d.h.

$$\Psi_1(1) = \Psi_1(\bar{x}_1, s_1)$$

um System vollständig zu charakterisieren

$$\hat{P}_{\bar{x}} \rightarrow \hat{P}_{\bar{x},s}$$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\bar{x},s} \Psi_{1,2} &= \hat{P}_{\bar{x},s} [\Psi_1(\bar{x}_1, s_1) \Psi_2(\bar{x}_2, \bar{x}_2)] \\ &= [\Psi_1(\bar{x}_2, s_2) \Psi_2(\bar{x}_1, \bar{x}_1)] = \Psi_{2,1} \end{aligned}$$

Falls keine Wechselwirkung zwischen Orts- und Spinkoordinaten bestehen (d.h. unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung) können wir WF in Orts- und Spinanteil faktorisieren:

$$\Psi(\bar{x}, s) = \underbrace{\Psi(\bar{x})}_{\text{Ortsfunktion}} \underbrace{(\alpha_+ \chi_+ + \alpha_- \chi_-)}_{\chi(s) \dots \text{Spin-Funktion}}$$

Jetzt speziell 2 Elektronen

$$\Psi(1, 2) = \Psi_{\bar{x}}(1, 2) K(1, 2)$$

muß antisymmetrisch sein ⇒ 2 Möglichkeiten:

- symmetrisch im Ort, antisymmetrisch im Spin
- antisymmetrisch im Ort, symmetrisch im Spin

dabei

$$\chi_s(1, 2) = C \{ \chi_1(1) \chi_s(2) + \chi_1(2) \chi_2(1) \}$$

$$\chi_A(1, 2) = C \{ \chi_1(1)\chi_s(2) - \chi_1(2)\chi_2(1) \}$$

C - Normierung

damit

$$\Psi^{(A)}(1, 2) = \begin{cases} \Psi_{\bar{x}}^{(A)}(1, 2)\chi_s(1, 2) \\ \Psi_{\bar{x}}^{(S)}(1, 2)\chi_A(1, 2) \end{cases}$$

Können Spinfunktion explizit angeben, da nur 2 Einstellmöglichkeiten vorhanden sind:

$\chi_1(1) \rightarrow \chi_+(1)$ Teilchen 1 hat Spin \uparrow

$\chi_1(1) \rightarrow \chi_-(1)$ Teilchen 1 hat Spin \downarrow

damit folgende Möglichkeiten

$$\chi_S = \begin{cases} \uparrow\uparrow + \uparrow\uparrow = \chi_+(1)\chi_+(2) = \chi_1^1 \\ \uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_+(2)\chi_-(1)] = \chi_1^0 \\ \downarrow\uparrow + \uparrow\downarrow = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_+(2)\chi_-(1)] = \chi_1^0 \\ \downarrow\downarrow + \downarrow\downarrow = \chi_-(1)\chi_-(2) = \chi_1^{-1} \end{cases}$$

$$\chi_A = \begin{cases} \uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow \\ \downarrow\uparrow - \uparrow\downarrow \end{cases} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_+(2)\chi_-(1)] = \chi_0^0$$

mit der Notation

$\chi_S^{m_s}$ m_s .. z-Komponente des Gesamtspins; $S = S_1 + S_2$.. Gesamtspin

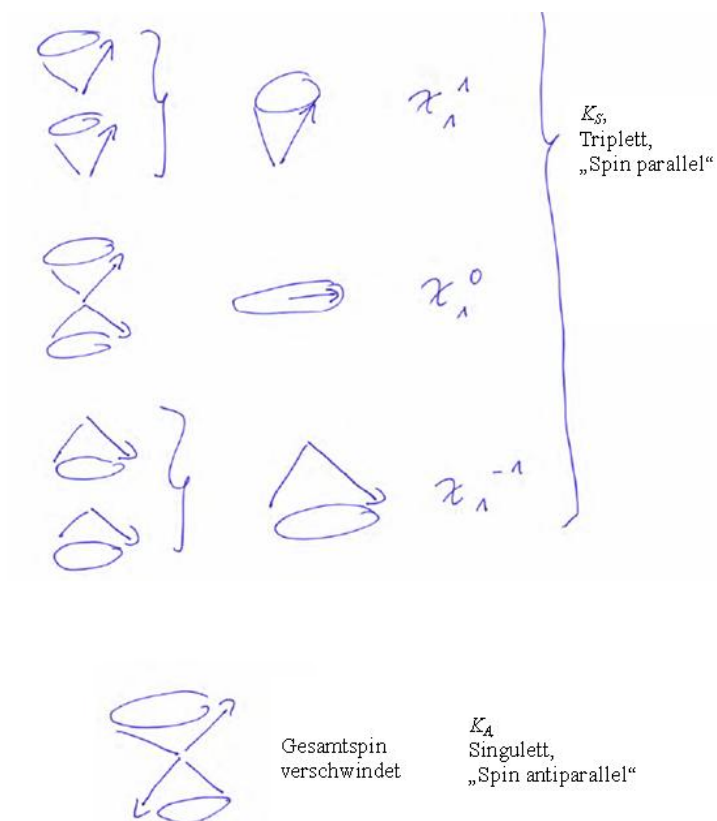
$\chi_1^{-1}, \chi_1^0, \chi_1^1$ haben $S = 1; m_s = \{-1, 0, 1\}$

\Rightarrow werden als "Triplet"-Zustände bezeichnet

χ_0^0 hat $S = 0, m_s = 0 \Rightarrow$ Singulett-Zustand

(Übungsaufgabe: Beweisen, daß die Liko's der $\chi_{\pm}(i)$ tatsächlich zu Triplet/Singulett-Zuständen führen)

graphische Interpretation



Falls die Spins ein Triplet bilden, ist die Ortswellenfunktion symmetrisch

Bem.: Der Symmetriecharakter der Ortswellenfunktion hat oft großen Einfluß auf die Energie des Zustands und bestimmt damit die Symmetrie der Spinorientierung

Verallgemeinerung für N Fermionen

bisher zwei Fermionen, WF ist antisymmetrisch gegenüber einer Vertauschung der Teilchen

$$\Psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) \end{vmatrix}$$

Darstellung als Determinante möglich

(Erklärung $\Psi_2(1)$: 1 – Teilchenkoordinate (\bar{x}_1, s_1) ; 2 – Quantenzustand (z.B. n, l, m, m_s))

Diese Darstellung kann auf N Fermionen verallgemeinert werden

$$\Psi_A(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \dots & \Psi_1(N) \\ \Psi_2(1) & & \\ \vdots & & \\ \Psi_N(1) & \dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix}$$

Die Vielteilchen WF ist dann in der Form einer "Skaler-Determinante" gegeben

Falls zwei Teilchen mit gleichen QZ

\Rightarrow 2 Spalten der Determinanten sind gleich

$\Rightarrow \Psi_A \equiv 0$

Pauli-Prinzip: Zwei Fermionen des gleichen Systems können nicht
in allen ihren QZ übereinstimmen

10.3 Das Heliumatom

$Z = 2$, 2 Elektronen

Annahme: unabhängige Teilchen; Energie des Grundzustands gegeben durch (vgl. 10.1)

$$E = E_1 + E_2 = (-13,6eV)Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) = -108,8eV \quad (n_1 = n_2 = 1)$$

(Bem.: für H-Atom $E_n = -\frac{13,6eV}{n^2}Z^2$ mit $Z =$ Kernladung)

Exp.: Entfernung des 1. Elektrons kostet $24,6eV$

Entfernung des 2. Elektrons kostet $54,4eV$

\Rightarrow Gesamtenergie des Grundzustands: $79,0eV$

\Rightarrow Modell unabhängiger Teilchen nicht geeignet zur quantitativen Beschreibung

Was haben wir vernachlässigt? Coulombabstoßung der e^-

$$V_{1,2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1,2}}$$

Berücksichtigung durch Störungsrechnung - in 1. Ordnung gilt:

$$\Delta E \approx \langle \Psi^{(0)} | V_{12} | \Psi^{(0)} \rangle$$

Ansatz für Grundzustands-WF:

$$\Psi^{(0)}(1, 2) = \underbrace{\{\Psi_{100}(1)\Psi_{100}(2) + \Psi_{100}(2)\Psi_{100}(1)\}}_{\text{symmetrisch im Ort}} \underbrace{\{K^+(1)K^-(2) - K^+(2)K^-(1)\}}_{\text{antisymmetrisch im Spin } K_0^0} \underbrace{\times C}_{\text{Normier.}}$$

mit $\Psi_{100}(r) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$ $Z = 2$ (Wasserstoff-Grundzustand mit $Z = 2$)

$$\Delta E = 34eV$$

$$\Rightarrow E = (-108,8 + 34)eV = -74,8eV \approx 79eV \quad (\text{Exp.})$$

Offensichtlich ist der Ansatz für Grundzustands-WF aus den WF unabhängiger Teilchen sinnvoll; Notation für Grundzustandskonfiguration:

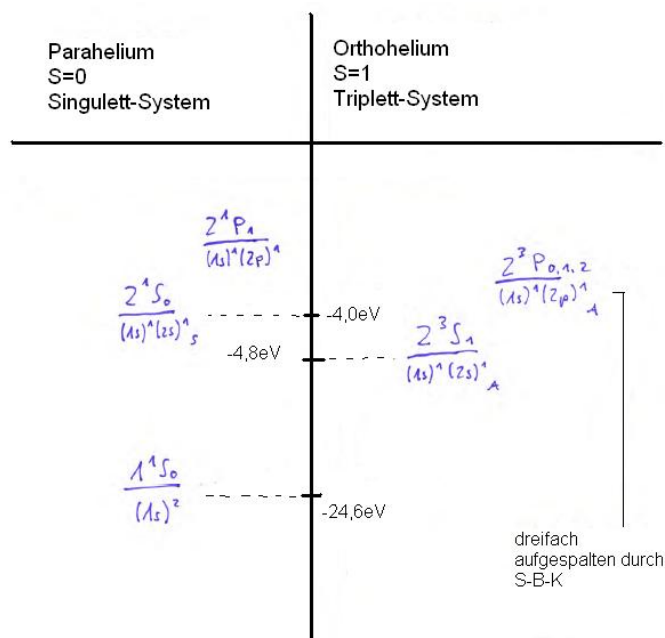
$$(1s)^2 \hat{=} 2 \text{ Elektronen im } 1s\text{-Zustand}$$

angeregte Zustände z.B. $(1s)^1(2s)^1$ oder $(1s)^1(2p)^1, \dots$

im Grundzustand ist die Ortswellenfunktion notwendigerweise symmetrisch, das gilt nicht für angeregte Konfiguration

\Rightarrow Spin in angeregten Konfigurationen kann parallel oder antiparallel sein

\Rightarrow 2 Termschemata



Bei den symmetrischen Ortsraum-WF des Singulettsystems wirkt die Coulombabstoßung zwischen den beiden Elektronen stärker \Rightarrow energetisch höher als Triplettzustände
Energieaufspaltung durch Coulomb-WW relativ groß

$$\approx 0,8eV \quad 2^1S_0/2^3S_1$$

$$\approx 0,25eV \quad 2^1P_1/2^3P_{0,1,2}$$

wesentlich größer als Feinstrukturaufspaltung durch S-B-Kopplung ($< meV$)

\Rightarrow Spins koppeln zunächst unabhängig vom Bahndrehimpuls zum Gesamtspin

$$\bar{S} = \bar{s}_1 + \bar{s}_2$$

Der Gesamtspin \bar{S} koppelt dann mit Gesamt-Bahndrehimpuls

$$\bar{L} = \bar{l}_1 + \bar{l}_2$$

zum Gesamtdrehimpuls

$$\bar{J} = \bar{L} + \bar{S}$$

Wird als LS-Kopplung bezeichnet

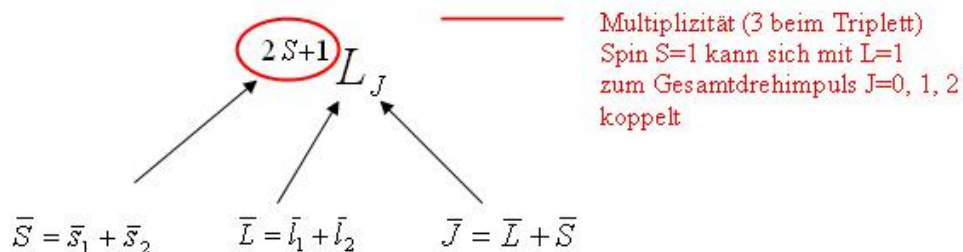
Bem.: jetzt Unterscheidung wichtig: große Buchstaben S, L, J für Gesamtdrehimpuls, kleine Buchstaben s, l für einzelne elektr. Drehimpulse

Wirkung der LS-Kopplung

$\rightarrow \bar{S}$ orientiert sich relativ zu \bar{L}

\Rightarrow Feinstrukturaufspaltung

Erinnerung Notation (3.5)



Bem.: Optische Übergänge zwischen Triplett - und Singulettzuständen sind nicht erlaubt.

⇒ historisch glaubte man an die Existenz von 2 Sorten Helium mit unterschiedlichen Spektren

⇒ Bezeichnungen "Ortho"- und "Parahelium"

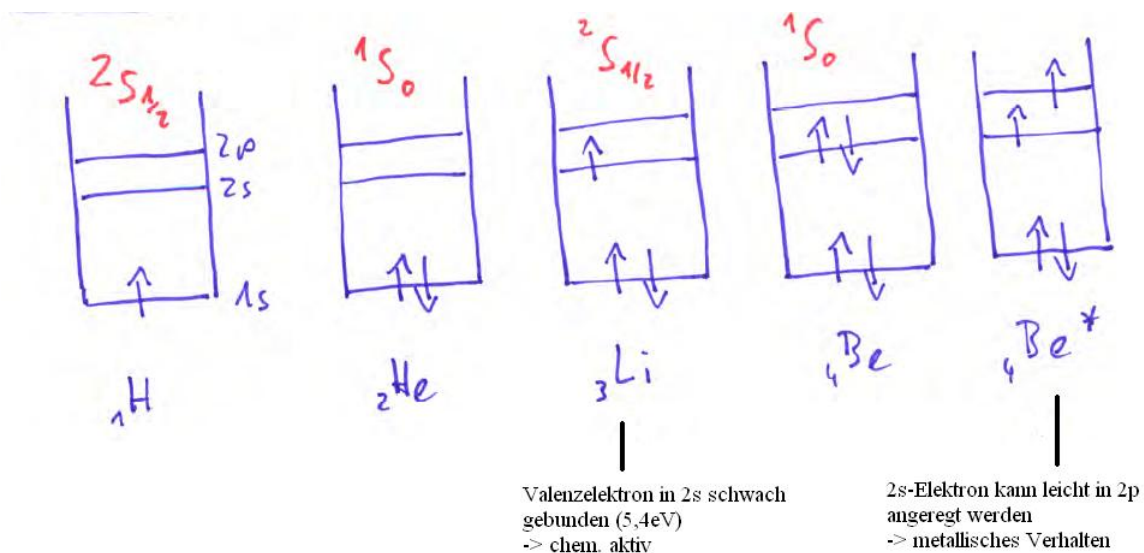
10.4 Das Schalenmodell der Elektronenhülle

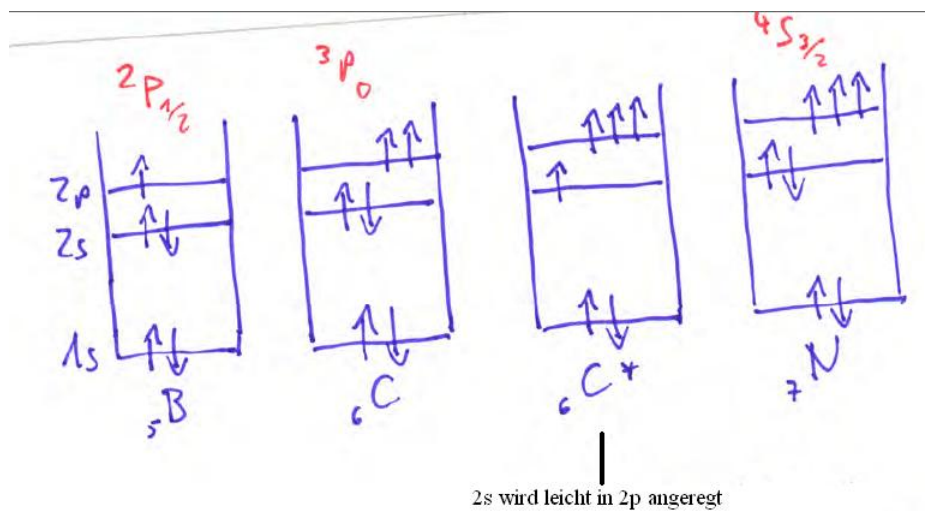
Annahme: Elektronen sind annähernd unabhängige Teilchen in einem effektiven Potential (abgeschirmtes Kernpotential)

⇒ WF der Elektronen sind wasserstoffähnlich, durch Quantenzahlen n, l, m_l, m_s charakterisiert (l -Entartung aufgehoben durch Abschirmung, vgl. Abschnitt 2), besetzen die Energieniveaus unter Beachtung des Pauli-Prinzips von energetisch tiefstem Zustand startend:

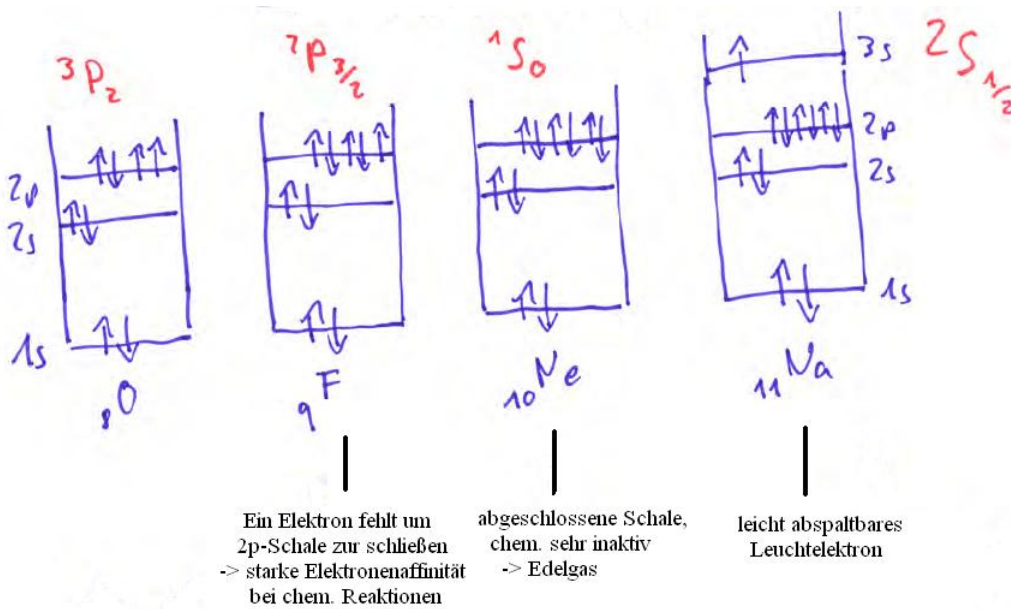
Bahndrehimpuls l	s	p	d	f	g
# m_l -Werte $2l+1$	1	3	5	7	9
# m_s - # m_l (max. Besetzung)	2	6	10	14	18

Beispiele: Grundzustände für leichte Atome





Übergang $C \rightarrow C^*$ ermöglicht Hybridisierung der Kohlenstoffwellenfunktion \Rightarrow Voraussetzung für organische Chemie



auffällig z.B. beim N: Elektronen im obersten nicht völlig besetzten Zustand haben die Tendenz, sich parallel zu stellen

Hundsche Regel: Im Grundzustand koppeln die Elektronenspins so, daß immer der größtmögliche Wert des resultierenden Spins $S = \sum s_i$ entsteht

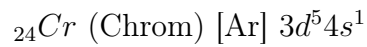
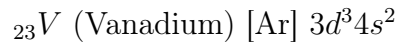
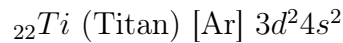
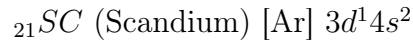
Ursache: Zustand mit parallelen Spins ist symmetrisch bzgl. des Austauschs der Spinkoordinaten

⇒ Raumfunktion ist antisymmetrisch

⇒ Coulombabstoßung der Elektronen wird minimiert

Bem.: Infolge der Aufhebung der l-Entartung (Abschnitt 2) wird die Reihenfolge des Auffüllens der Schalen nicht nur von HQZ n abhängig

Bsp.: Elektronenkonfiguration der Übergangsmetalle wie z.B.



D.h. in der Regel wird zunächst (4s) gefüllt und dann (3d)

3d-Elektronen haben geringere Bindungsenergie, sind aber stärker am Kern lokalisiert

⇒ für chem. Reaktionen oft 4s-Elektronen verantwortlich

10.5 jj-Kopplung

Bisher LS-Kopplung für Drehimpuls diskutiert (Bsp. He, 10.3)

Coulombabstoßung der Elektronen favorisiert antisymmetrische Ortswellenfunktion

⇒ Spins der Einzelelektronen bevorzugen symmetrische Spin-Funktion

⇒ Koppeln zum Gesamtspin \bar{S}

\bar{S} koppelt mit Gesamtbahndrehimpuls \bar{L}

⇒ L-S-Kopplung

D.h. Voraussetzung für LS-Kopplung:

$$\Delta E_{LS} \ll \Delta E_C$$

(gilt für C und leichtere Elemente); ΔE_{LS} - Spin-Bahn-Kopplung; ΔE_C - Coulombabstoßung

ΔE_{LS} wächst mit Ordnungszahl Z

⇒ für schwere Atome (z.B. Pb) ist die Spin-Bahn-Kopplungsenergie größer als die Coulombabstoßung

⇒ für Elektronen ist es energetisch günstiger, jeweils \bar{s}_i und \bar{l}_i zu \bar{j}_i zu koppeln

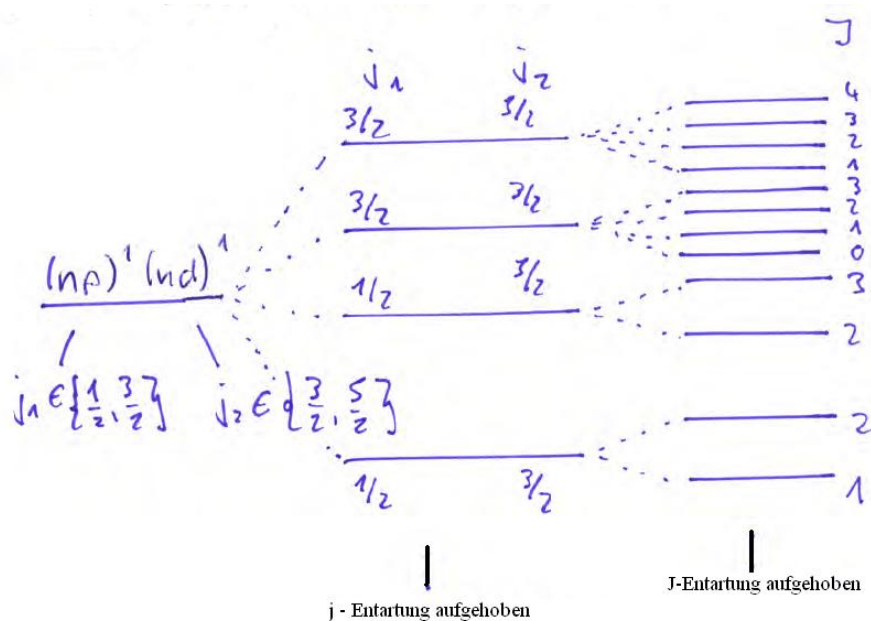
Gesamtdrehimpuls ergibt sich als Summe über elektr. \bar{j}_i

$$\bar{J} = \sum_i \bar{j}_i \quad \text{mit } \bar{j}_i = \bar{s}_i + \bar{l}_i$$

⇒ Energieentartung bzgl j_i und J aufgehoben

⇒ neues Termschema

Bsp.: Konfiguration $(np)^1(nd)^1$



Bem.:

1. Atome schwerer als C und leichter als Pb zeigen in der Regel weder reine LS- noch jj-Kopplung sondern Zwischenformen, sogenannte intermediäre Kopplungen
2. Hüllendrehimpuls \bar{J} der Elektronen koppelt mit Kernspin \bar{I}
 ⇒ Gesamtdrehimpuls des Atoms

$$\bar{F} = \bar{I} + \bar{J}$$

Quantelung von \bar{F} , \bar{I} und \bar{J} führt zur "Hyperfeinstruktur" (Aufspaltung etwa 10^{-3} kleiner als Feinstruktur, besonders relevant für kernnahe s-Elektronen)

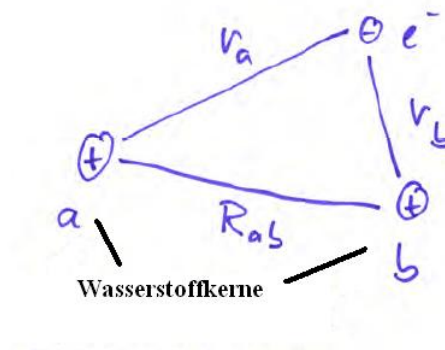
- Hyperfeinstruktur im weiteren Sinne wird auch die Energieverschiebung der Hüllenelektronen infolge elektr. Quadropolmomente des Kerns genannt

11 Die chemische Bindung

- Interpolare ionische Bindung (z.B. NaCl) scheinbar intuitiv verständlich:
Coulombanziehung zwischen Na^+ und Cl^-
Problem: Warum geht ein Elektron von Na zu Cl ?
- homöopolare, rein kovalente Bindung ohne QM völlig unverständlich! (z.B. H_2)

11.1 Das Wasserstoffmolekülion H_2^+

Annahme: Kerne sind fest, d.h. brauchen nur die Bewegung des Elektrons zu betrachten



falls $R_{ab} \gg a_0$.. Bohrscher Radius

Elektron ist in Wasserstoff-WF an Kern a oder b lokalisiert, d.h. in φ_a oder φ_b

wobei gilt:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a/b}} \right\} \varphi_{a/b}(r_{a/b}) = E_{a/b} \varphi_{a/b}(r_{a/b})$$

im Grundzustand gilt $E_a = E_b = E^0$

wenn wir Kerne einander annähern, spürt das Elektron beide Kerne, d.h.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right\} \Psi = E\Psi$$

Näherungsansatz für $\Psi = C_1\varphi_a + C_2\varphi_b$ (wird nicht die exakte Lösung sein, außer für $R_{ab} \rightarrow \infty$!)

damit in SG

$$\left\{ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a}}_{\hat{H}_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right\} C_1\varphi_a + \left\{ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}}_{\hat{H}_b} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right\} C_2\varphi_b = E(C_1\varphi_a + C_2\varphi_b)$$

mit $\hat{H}_{a/b}\varphi_{a/b} = E^0\varphi_{a/b}$ folgt

$$\left\{ \underbrace{E^0 - E}_{\Delta E} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right\} C_1\varphi_a + \left\{ \underbrace{E^0 - E}_{\Delta E} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right\} C_2\varphi_b = 0 \quad (*)$$

$\int a_0^*(r_a)d^3\vec{r}$ (speziell für H-Grundzustand: φ reell)

(Bem.: verkürzte Schreibweise $\varphi_a(r_a)$ ist eine 1s-WF, die am Atom a zentriert ist und r_a ist der Abstand des Elektrons vom Atom, d.h. genauer wäre

$$\varphi_a(r_a) \rightarrow \varphi(\vec{r}) = \Psi_{100}(\vec{r} - \vec{r}_a) \quad)$$

\vec{r}_a - Atomposition a

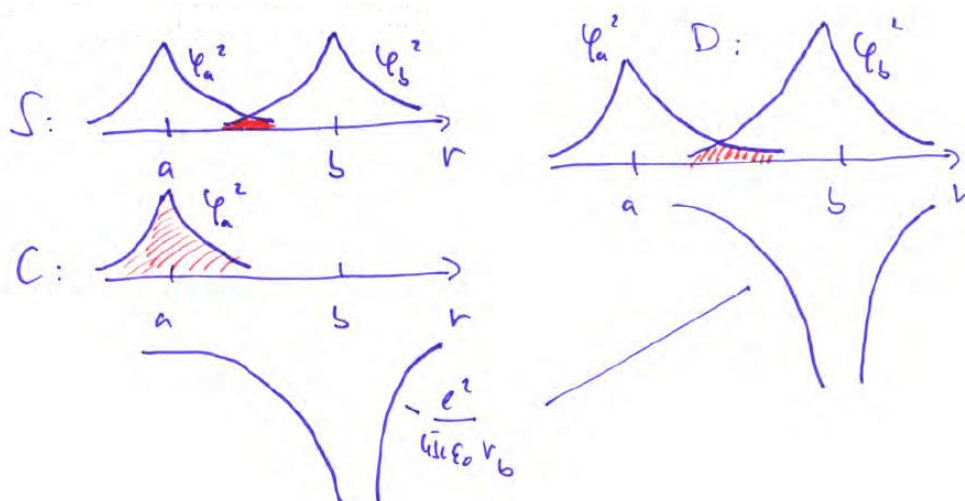
$$\left\{ \Delta E + - \underbrace{\int \frac{e^2\varphi_a(r_a)\varphi_a(r_a)}{4\pi\epsilon_0 r_b} d^3\vec{r}}_C \right\} C_1 + C_2 \left\{ \underbrace{\Delta E \int \varphi_a(r_a)\varphi_b(r_b) d^3\vec{r}}_S + - \underbrace{\int \frac{e^2\varphi_a(r_a)\varphi_b(r_b)}{4\pi\epsilon_0 r_a} d^3\vec{r}}_D \right\} = 0$$

C - Coulombintegral $\hat{=}$ Coulombanziehung zwischen e^- und Kern b

S - Überlappintegral

D -Austauschintegral

graphische Interpretation:



d.h.

$$(\Delta E + C)C_1 + (\Delta ES + D)C_2 = 0$$

analog resultiert aus $\int d^3\vec{r}\varphi_b(r_b)$ angewendet auf (*)

$$(\Delta ES + D)C_1 + (\Delta E + C)C_2 = 0$$

damit lineares GS für C_1, C_2 , nichttriviale Lösung nur für verschwindende Determinante,

d.h.

$$(\Delta E + C)^2 - (\Delta ES + D)^2 = 0$$

$$\Delta E + C = \pm(\Delta ES + D) \quad (**)$$

falls (+) $\Rightarrow C_2 = -C_1 = c$

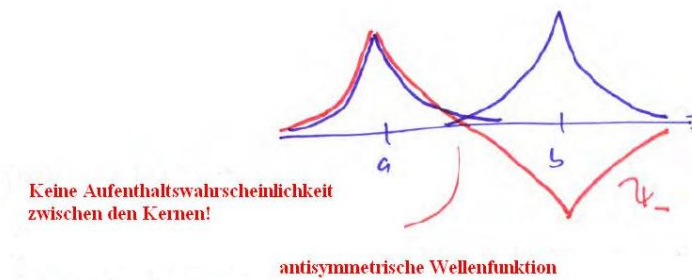
d.h. $\Psi = c(\varphi_a - \varphi_b) = \Psi_-$

dabei ist c aus der Normierung zu bestimmen

zugehörige Energie folgt aus (**)

$$\Delta E(1 - S) = D - C$$

$$\Delta E = E^0 - E = \frac{D - C}{1 - S} \Rightarrow E = E_0 + \frac{C - D}{1 - S}$$

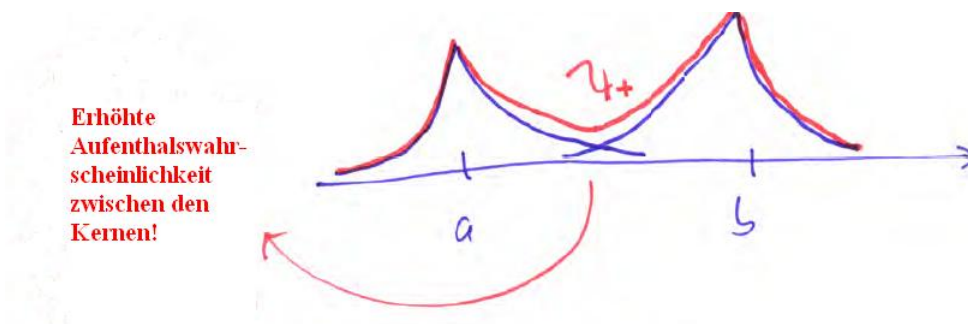


falls (-) $\Rightarrow C_2 = C_1 = C$

in (**) d.h.

$$\Psi = c(\varphi_a + \varphi_b) = \Psi_+$$

(symmetrische WF, c kommt wiederum aus der Normierung)



Zugehörige Energie aus (**)

$$\Delta E(1 + S) = -D - C \Rightarrow E = E_0 + \frac{C + D}{1 + S}$$

E ist der elektronische Beitrag zur Bindungsenergie des Moleküls

ionischer Beitrag $\rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}$

$$\Rightarrow E_{bind} = \frac{C \pm D}{1 \pm S} + e^2/4\pi\epsilon_0 R_{ab}$$

S im allg. klein, im folgenden vernachlässigt

betrachten $C = C(R_{ab}) \rightarrow -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 E_{ab}}$ für $R_{ab} \gg a_0$

d.h. für größere R_{ab} kompensieren sich C und Kernabstoßung

$$C \rightarrow -\int \frac{e^2 |\varphi_a(r_a)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} d^3r \quad \text{für } R_{ab} \rightarrow 0$$

potentielle Energie des H-Atom Elektrons endlich

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} \rightarrow \infty \quad \text{für } R_{ab} \rightarrow 0$$

$$\Rightarrow C + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} > 0 \quad \text{für } 0 \leq R_{ab} < \infty$$

\Rightarrow Beiträge zur Bindung sind nur von D zu erwarten

$$D \rightarrow C \quad \text{für } R_{ab} \rightarrow 0$$

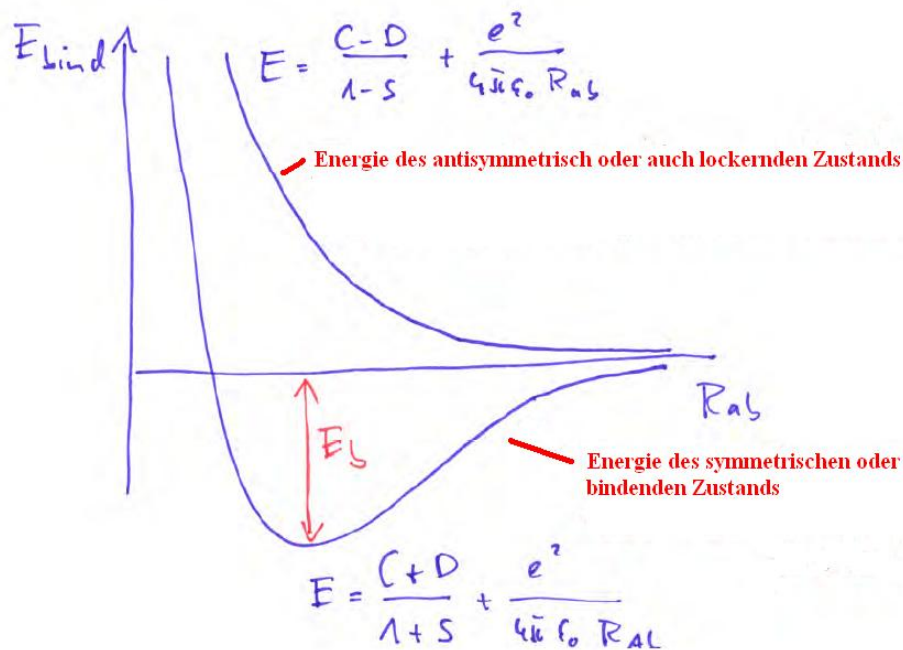
d.h. endlich, kann Kernabstoßung nicht kompensieren

$$D \rightarrow 0 \quad \text{für } R_{ab} \rightarrow \infty$$

kein Beitrag zur Bindung

Aber im Zwischenbereich kann D Bindung verursachen!

\Rightarrow Austauschintegral oder Austauschwechselwirkung entscheidend für chemische Bindung!



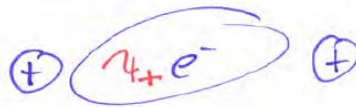
Bem.:

1. quantitativ ist die diskutierte Lösung schlecht:

$$E_b^{theorie} = 1,7 eV < E_b^{exp} = 2,6 eV$$

Ursache: Wasserstoffwellenfunktion werden deformiert infolge der Bindung \Rightarrow Ansatz für Ψ nur approximativ

2. anschauliche Interpretation der Bindung: im bind. Zustand befindet sich zusätzliche Ladung zwischen den Kernen, d.h. H_2^+ wird durch Coulomb-WW zusammengehalten:



in antibindenden Zustand gegenseitiger Effekt:



3. Bindung kann auch über kinetische Energie des Elektrons verstanden werden:

$$HUR \quad (\Delta x)^2 (\Delta p)^2 \geq \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2$$

$$\langle \Psi_+ | (x - \bar{x})^2 | \Psi_+ \rangle > \langle \Psi_- | (x - \bar{x})^2 | \Psi_- \rangle$$

\Rightarrow Größere kinetische Energie des Ψ -Zustands

Wie kann man zu genaueren Wellenfunktionen kommen?

\Rightarrow Ritz'sches Variationsprinzip

Untersuchen das Funktional

$$\bar{H}[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

machen Spektralzerlegung von $\hat{H} = \sum_n |n\rangle \langle n| E_n$

damit

$$\begin{aligned}\bar{H}[\Psi] &= \frac{\sum_n \langle \Psi | n \rangle \langle n | \Psi \rangle E_n}{\sum_n \langle \Psi | n \rangle \underbrace{\langle n | \Psi \rangle}_{C_n}} \\ &= \frac{\sum_n |C_n|^2 E_n}{\sum_n |C_n|^2} \geq \frac{\sum_n |C_n|^2 E_1}{\sum_n |C_n|^2} = E_1\end{aligned}$$

E_1 niedrigster Energie EW

Gleichheitszeichen gilt für $\Psi = \alpha \underbrace{|1\rangle}_{\text{EV zum EW } E_1}$

Das heißt, es gilt das Ritz'sche Variationsprinzip

$$\begin{aligned}\bar{H}[\Psi] &= \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_1 \text{..Energie des Grundzustands} \\ \bar{H}[\Psi] &= E_1 \text{ falls } |\Psi\rangle = \alpha |1\rangle \text{..parallel zum GZ}\end{aligned}$$

damit Algorithmus zur Bestimmung der Grundzustands-WF bzw. - Energie:

Konstruieren parameterabhängige Testfunktion

$$|\Psi\rangle = |\Psi(a_1, \dots, a_n)\rangle$$

berechnen Funktional

$$\bar{H}[\Psi] = \bar{H}(a_1, \dots, a_n) = \frac{\langle \Psi(a_1..)| \hat{H} | \Psi(a_1..) \rangle}{\langle \Psi(a_1..)| \hat{H} | \Psi(a_1..) \rangle}$$

suchen Minimum von \bar{H} , d.h. fordern, daß

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial a_i} = 0 \quad \forall_i$$

(GS von n Gleichungen für n Unbekannte)

$$\Rightarrow a_i \Rightarrow |\Psi\rangle \approx |\Psi_1\rangle$$

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \gtrsim E_1$$

d.h. approximativ der Grundzustand gefunden.

Qualität der Lösung hängt von der geschickten Wahl der Testfunktion ab

Bem.: können auch höhere Energie-EW und EV bestimmen

→ minimieren $H[\Psi]$ unter der NB, daß $|\Psi\rangle \perp |1\rangle$, d.h. $\langle\Psi|1\rangle = 0$

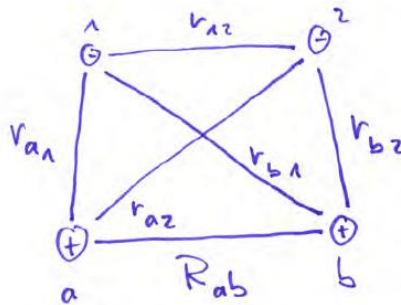
$$\begin{aligned}\bar{H}[\Psi] &= \frac{\sum_n |C_n|^2 E_n}{\sum_n |C_n|^2} \\ &= \frac{\sum_{n=2} |C_n|^2 E_n}{\sum_{n=2} |C_n|^2} \geq \frac{\sum_{n=2} |C_n|^2 E_2}{\sum_{n=2} |C_n|^2}\end{aligned}$$

u.s.w., d.h. können sukzessive höhere EW und EV bestimmen

11.2 Das H_2 -Molekül

11.2.1 Die Methode von Heitler-London

Problem: $2e^-$ im Feld von 2 (festen) Kernen



damit

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{T}_1 + \hat{V}_{a1}}_{\hat{H}_1} + \underbrace{\hat{T}_2 + \hat{V}_{b2}}_{\hat{H}_2} + \hat{V}_{b1} + \hat{V}_{a2} + \hat{V}_{ab} + \hat{V}_{12}$$

(keine kinetische Energie der Kerne berücksichtigt); dabei

$$\hat{T}_{1/2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{1/2}, \hat{V}_{\alpha,\beta} = \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}}$$

mit $\alpha, \beta = 1, 2, a, b$

für $R_{ab} \rightarrow \infty$ gilt

$$V_{b1}, V_{a2}, V_{ab}, V_{12} \rightarrow 0$$

d.h. zwei unabhängige Elektronen an zwei Kernen mit SG

$$\hat{H}_1 \varphi_a(\vec{r}_1) = E_0 \varphi_a(\vec{r}_1)$$

$$\hat{H}_2 \varphi_b(\vec{r}_2) = E_0 \varphi_b(\vec{r}_2)$$

⇒ Wasserstoffproblem

Damit spezielle Lösung der SG mit $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2)$$

$$E = E_0 + E_0$$

1. Genügt nicht dem Pauli Prinzip (vgl. 10.1)

2. Berücksichtigt nicht den Spin

⇒ bilden antisymmetrische Liko

4 Möglichkeiten (Ψ_u ungerade, antisym. im Ort und Ψ_g gerade, sym. im Ort):

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = \underbrace{[\varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) - \varphi_a(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_1)]}_{\Psi_u} \chi_+(1) \chi_+(2) \quad (= \chi_1^1)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = [\varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) - \varphi_a(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(1) \chi_-(2) + \chi_+(2) \chi_-(1)] \quad (= \chi_1^0)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = [\varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) - \varphi_a(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_1)] \underbrace{\chi_-(1) \chi_-(2)}_{\text{Triplet parallel spins}} \quad (= \chi_1^{-1})$$

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = \underbrace{[\varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) + \varphi_a(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_1)]}_{\Psi_g} \underbrace{[\chi_+(1) \chi_-(2) - \chi_+(2) \chi_-(1)]}_{\chi_0^0}$$

χ_0^0 .. Singulett antisymmetrisch im Spin

Der Hamiltonoperator enthält keinen spinabhängigen Anteil (d.h. Spin-Bahn-Wechselwirkung und Spin-Spin-Wechselwirkung vernachlässigt)

⇒ Spinanteil der WF "kürzt sich heraus"

⇒ müssen im Folgenden nur noch Ortsfunktionen Ψ_u und Ψ_g betrachten

nähern Energie nach dem Ritz'schen Variationsprinzip und berechnen

$$E = \frac{\langle \Psi_{u/g} | \hat{H} | \Psi_{u/g} \rangle}{\langle \Psi_{u/g} | \Psi_{u/g} \rangle} \quad (*)$$

$$\langle \Psi_{u/g} | \Psi_{u/g} \rangle = \int \int \underbrace{d^3 \bar{r}_1}_{=1} \underbrace{d^3 \bar{r}_2}_{=2} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) \mp \varphi_a(2)\varphi_b(1)] [\varphi_a(1)\varphi_b(2) \mp \varphi_a(2)\varphi_b(1)]$$

Für H-Problem: φ reell, damit

$$\begin{aligned} &= \underbrace{\int d1 \varphi_a(1)^2}_1 \cdot \underbrace{\int d2 \varphi_b(2)^2}_1 + \underbrace{\int d2 \varphi_a(2)^2}_1 \cdot \underbrace{\int d1 \varphi_b(1)^2}_1 \\ &\mp \underbrace{\int \varphi_a(1)\varphi_b(1)d1}_S \cdot \underbrace{\int \varphi_a(2)\varphi_b(2)d2}_S \mp \underbrace{\int \varphi_a(2)\varphi_b(2)d2}_S \cdot \underbrace{\int \varphi_b(2)\varphi_a(2)d1}_S \\ &= 2(1 \mp S^2) \quad \text{mit } S = \text{Überlappintegral} \end{aligned}$$

Jetzt Zähler von (*) auswerten, dabei treten vier analoge Ausdrücke auf:

$$\begin{aligned} (I) &\int \int d1 d2 \varphi_a(1)\varphi_b(2) \left\{ \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{b1} + V_{a2} + V_{ab} + V_{12} \right\} \varphi_a(1)\varphi_b(2) \\ &\text{mit } \hat{H}_1 \varphi_a(1) = E_0 \varphi_a(1), \hat{H}_2 \varphi_b(2) = E_0 \varphi_b(2) \\ &= \int \int d1 d2 \varphi_a(1)^2 \varphi_b(2)^2 \left\{ \underbrace{2E_0}_{\rightarrow 1} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}}}_{\rightarrow 2} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}}}_{\rightarrow 3} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}}_{\rightarrow 4} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{\rightarrow 5} \right\} \\ &1 \rightarrow 2_0 E \quad (\text{wegen Normierung}) \end{aligned}$$

$$2 \rightarrow \int d1 \varphi_a(1)^2 \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} \right) = C < 0$$

Coulombanziehung zwischen e^{-1} im Zustand a mit Kern b

$$3 \rightarrow \int d2 \varphi_b(2)^2 \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} \right) = C < 0$$

Coulombanziehung zwischen e^{-2} im Zustand b mit Kern a

$$4 \rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} \quad (\text{wegen Normierung})$$

Coulombabstoßung der beiden Kerne

$$5 \rightarrow \int \int d1 d2 \varphi_a(1)^2 \varphi_b(2)^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} = E_{ww}$$

Coulombabstoßung der beiden Elektronenwolken

damit folgt für (I):

$$E_{(I)} = 2E_0 + 2C + E_{ww} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}$$

$$(II) \mp \int \int d1 d2 \varphi_a(1) \varphi_b(1) \varphi_a(2) \varphi_b(2) \left\{ \underbrace{2E_0}_{\rightarrow 1} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}}}_{\rightarrow 2} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}}}_{\rightarrow 3} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}}_{\rightarrow 4} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{\rightarrow 5} \right\}$$

$$1 \rightarrow \mp 2E_0 S^2$$

$$2 \rightarrow \mp \underbrace{\int d^2 \varphi_a(2) \varphi_b(2)}_S \underbrace{\int d1 \varphi_b(1) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} \right) \varphi_a(1)}_D$$

D = Austauschintegral (vgl. 11.1)

$$3 \rightarrow \mp SD \quad (\text{in Analogie zu 2})$$

$$4 \rightarrow \mp S^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}$$

$$5 \rightarrow \mp \underbrace{\int \int d1 d2 \varphi_a(1) \varphi_b(1) \varphi_a(2) \varphi_b(2)}_{E_{AW}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

mit E_{AW} = Austauschwechselwirkung

(ähnlich Coulombabstoßung der Elektronen, aber mit Austauschdichte)

damit folgt für (II)

$$E_{(II)} = \mp 2E_0 S^2 \mp 2SD \pm E_{AW} \mp S^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$$

die beiden anderen Terme nach Ausmultiplikation des Zählers von (*) ergeben aus Symmetriegründen nochmals $E_{(I)}$ und $E_{(II)}$ mit Normierung auf

$$\langle \Psi_{u/g} | \Psi_{u/g} \rangle = 2(1 \mp S^2)$$

folgt für die Energie der (un)geraden WF,

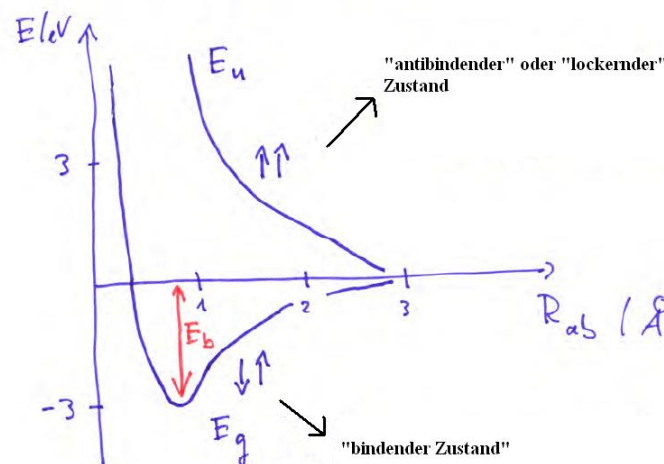
$$E_u = 2E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} + \frac{1}{1 - S^2} \{2C + E_{ww} - 2DS - E_{AW}\}$$

$$E_g = 2E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} + \frac{1}{1 + S^2} \{2C + E_{ww} + 2DS + E_{AW}\}$$

falls $E_{u/g} - 2E_0 \gtrless 0$ mit $E_0 =$ Energie einzelner H-Atome

führt die Annäherung der H-Atome zu einer Verringerung/Erhöhung der Gesamtenergie.

Die numerische Rechnung mit der Wasserstoffwellenfunktion ergibt etwa folgendes Bild:



Das so berechnete Ergebnis ergibt eine Bindungsenergie von $E_b = 3.14$ eV, im Vergl. zum exp. Wert von 4.75 eV. D.h. der Ansatz von Heitler-London erlaubt ein qualitatives Verständnis, aber nicht die quantitative Berechnung von chemischen Bindungen.

11.2.2 LCAO und andere Methoden

bei Heitler-London als energetisch günstigster Zustand gefunden:

$$\Psi_{HL} = C \{ \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1) \}$$

C - kommt aus der Normierung

Dabei ist entweder e^{-1} bei a und e^{-2} bei b oder umgekehrt. Dies entspricht einer rein kovalenten Bindung.

qm. gibt es aber auch eine Wahrscheinlichkeit, daß beide Elektronen bei a oder b sitzen ($\varphi_a(1)\varphi_a(2)$ oder $\varphi_b(1)\varphi_b(2)$)

→ sogenannte "ionische" Zustände

$$\Psi_{ion} = C' \{ \varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2) \}$$

die "wahre" WF sollte sich durch eine "Beimischung" des "ionischen" Beitrags darstellen lassen

$$\Psi \rightarrow \Psi_{HL} + c\Psi_{ion}$$

c ...Parameter, z.B. durch Ritz'sches Variationsprinzip zu bestimmen

Diese Methode, den Ansatz von Heitler-London zu verbessern, wird als **kovalent-ionische Resonanz** bezeichnet.

In der Quantenchemie sehr populär ist der Ansatz von Hund-Mulliken-Bloch, auch als Linearkombination von atomaren Wellenfunktionen (linear comb. of atomic orbitals, **LCAO**) bekannt:

starten von WF des H_2^+ -Ions

$$\Psi_g(\vec{r}) = C [\varphi_a(\vec{r}) + \varphi_b(\vec{r})]$$

besetzen diesen Zustand mit 2 Elektronen so, daß die Ortswellenfunktion symmetrisch ist:

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = \Psi_g(\vec{r}_1)\Psi_g(\vec{r}_2) \{ \chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_+(2)\chi_-(1) \}$$

damit gib es drei Ansätze für das H_2 -Molekül:

- Heitler-London

$$\Psi_g = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)$$

- Heitler-London + ionische Resonanz

$$\Psi_g = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1) + c[\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2)]$$

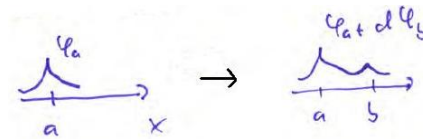
- Hund-Mulliken-Bloch

$$\Psi_g = [\varphi_a(1) + \varphi_b(1)][\varphi_a(2) + \varphi_b(2)]$$

Können diese drei Ansätze als Spezialfälle einer Wellenfunktion darstellen gehen zu neuen Orbitalen über

$$\varphi_a \rightarrow \varphi_a + d\varphi_b$$

$$\varphi_b \rightarrow \varphi_b + d\varphi_a$$



daraus neue WF

$$\begin{aligned} \Psi_g &= [\varphi_a(1) + d\varphi_b(1)][\varphi_b(2) + d\varphi_a(2)] + [\varphi_a(2) + d\varphi_b(2)][\varphi_b(1) + d\varphi_a(1)] \quad (*) \\ &= (1 + d^2) [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] + 2d [\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2)] \\ &= \tilde{C} \left\{ [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] + \frac{2d}{1+d^2} [\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2)] \right\} \end{aligned}$$

\tilde{C} - Normierung

$d = 0 \rightarrow$ HL

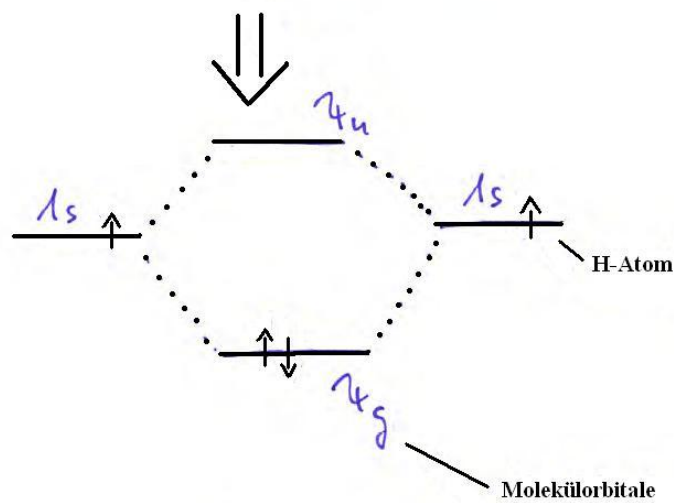
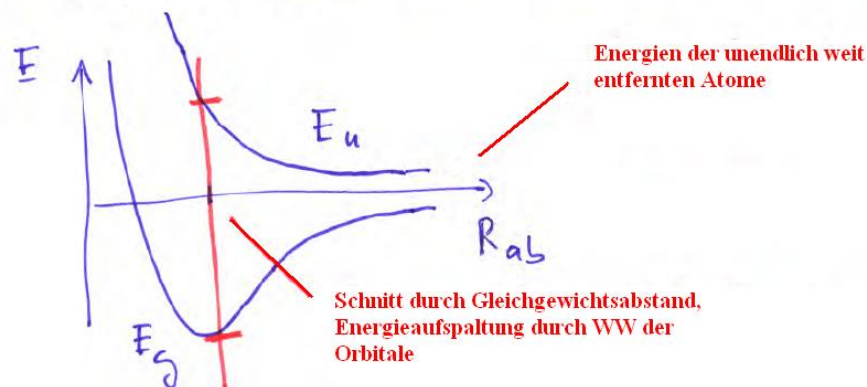
$d = 1 \rightarrow$ HMB

$0 \leq d \leq 1 \rightarrow$ HL + ion. Resonanz ($c = \frac{2d}{1+d^2}$)

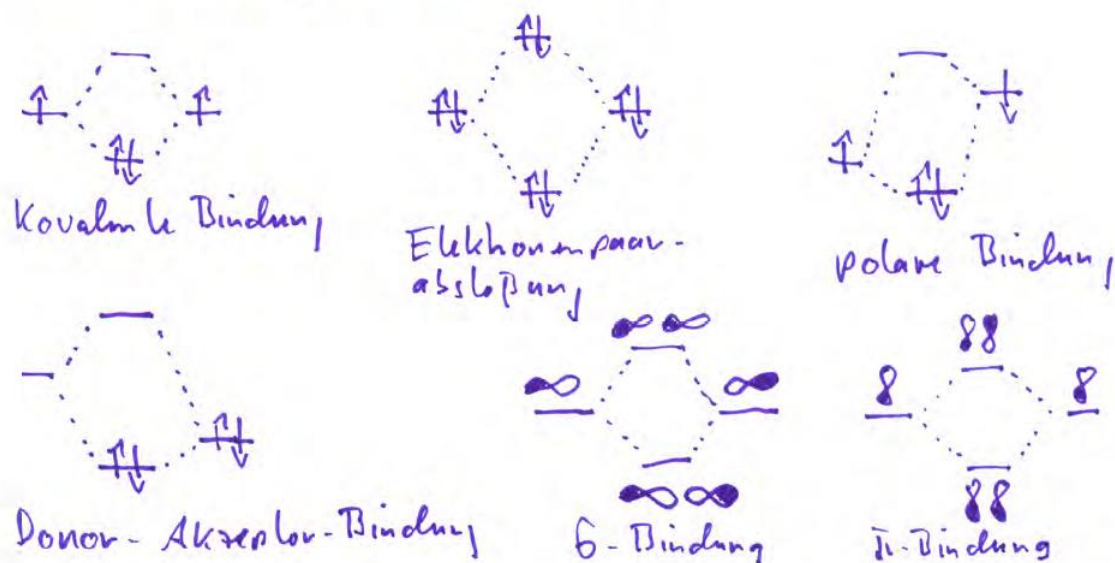
Bem.:

1. HL + ion. Resonanz offensichtlich beste Methode von diesen drei (freier Parameter)
2. der Ansatz (*) lässt sich weiter verbessern durch Hinzunahme zusätzlicher Orbitale, z.B. angeregter Zustände
3. Diskussion der energetischen Verhältnisse oft mittels eines sog. "MO-Schemas"

Bindungskurve aus 11.2.1



Bem.: MO-Schemata können zur Bindungsklassifizierung benutzt werden:



12 Die Hybridisierung (des Kohlenstoffs)

Grundzustandskonfiguration von C

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^2 \quad (\text{vgl. 10.4})$$

d.h. zwei Elektronen in 2p-Schale, 2s-Schale gefüllt \Rightarrow erwarten Bildung von zum Beispiel CH_2

beobachten CH_4 - was passiert?

geringe Anregungsenergie um

$$C^* : (1s)^2(2s)^1(2p)^3$$

zu erzeugen, jetzt 4 Elektronen als Valenzelektronen

$$2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$$

energetisch fast entartet

durch ein äußeres elektrisches Feld (Starkeffekt) infolge von weiteren Atomen in der

Nähe können aus diesen vier Zuständen neue, symmetriangepaßte Linearkombinationen gebildet werden (vgl. Physik C 8.14).

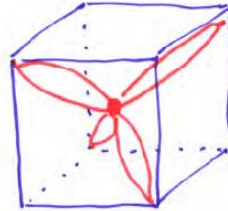
$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{2} (|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle)$$

$$|\Psi_2\rangle = \frac{1}{2} (|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle)$$

$$|\Psi_3\rangle = \frac{1}{2} (|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle)$$

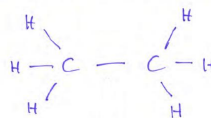
$$|\Psi_4\rangle = \frac{1}{2} (|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle)$$

Diese $|\Psi\rangle$ bilden sogenannte sp^3 -**Hybridorbitale**, Bindungswinkel 109° *



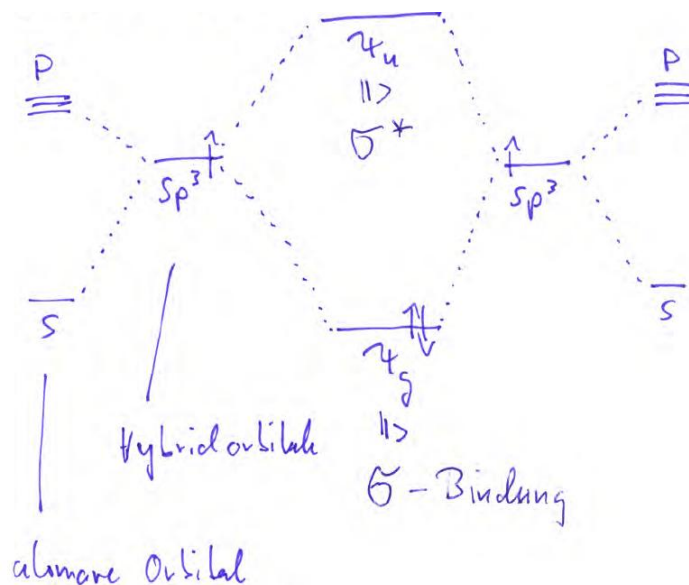
durch bindende Kombinationen dieser sp^3 -Orbitale mit vier Wasserstoff s -Orbitalen kommt es zur Bildung von CH_4

weiteres Beispiel: C_2H_6 (Ethan)



Charakter dieser Bindung?

betrachten MO-Schema



Bem.: σ - Bindungen haben größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen längs der Kernverbindungsline, hier Folge der Orientierung der beiden C sp^3 - Hybridorbitale aufeinander zu.

σ - Bindungen sind (näherungsweise) rotationssymmetrisch

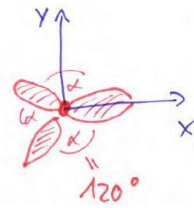
Ebenfalls möglich ist die Bindung von sp^2 -Hybridorbitalen:

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |s\rangle + \frac{2}{\sqrt{6}} |p_x\rangle$$

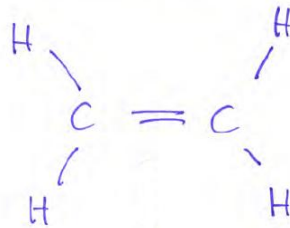
$$|\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} |p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |p_y\rangle$$

$$|\Psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} |p_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |p_y\rangle$$

diese 3 Orbitale liegen planar in einer Ebene, \perp zu \bar{e}_z ; $|p_z\rangle$ ist in die Hybridisierung nicht einbezogen, kann separat binden

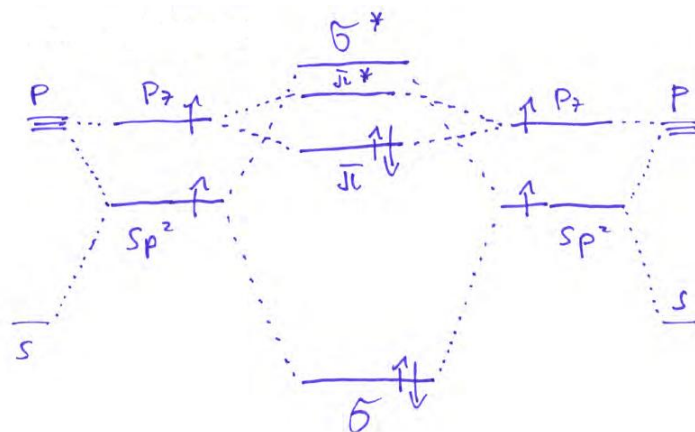


Beispiel: C_2H_4 (Ethen)



Charakter dieser Bindung?

MO-Schema

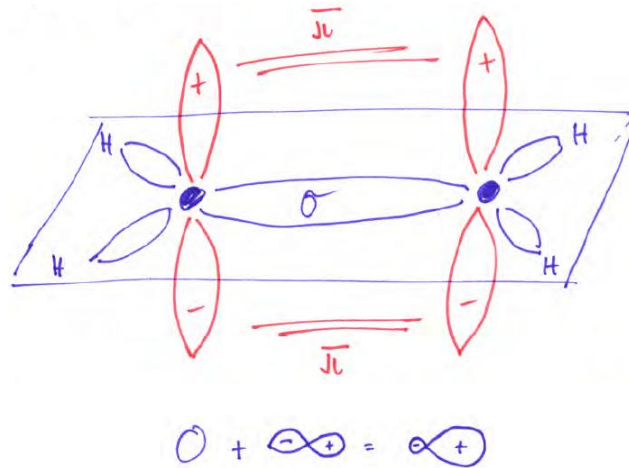


zusätzlich zur σ - Bindung (bindende Kombinationen der sp^2 - Hybridorbitale) wird eine π - Bindung durch die unhybridisierten p_z -Orbitale gebildet:

Bem.: Aufenthaltswahrscheinlichkeit von e^- in π -Bindung verschwindet in der Molekülebene

Auch möglich: sp-Hybridisierung

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |s\rangle + |p_x\rangle \}$$

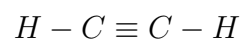


$$|\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |s\rangle - |p_x\rangle \}$$



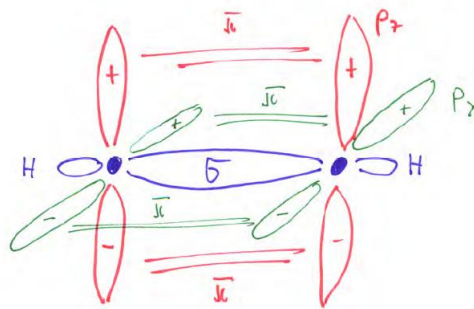
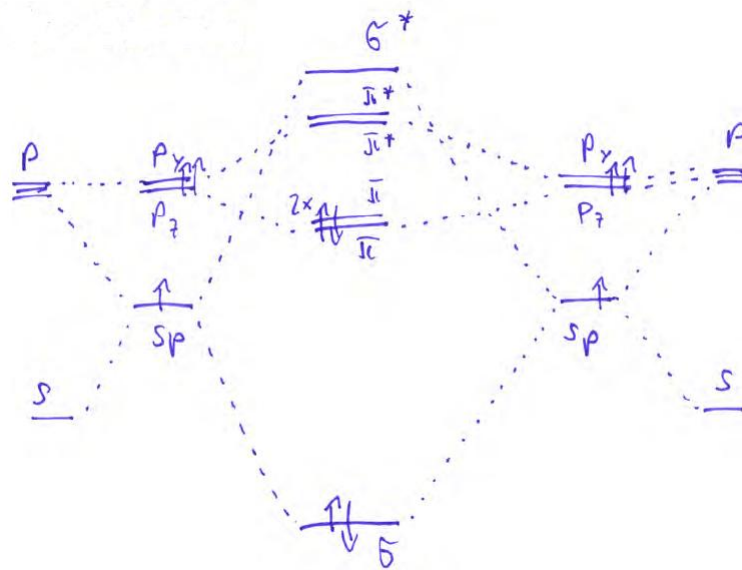
$|p_y\rangle$, $|p_z\rangle$ sind in Hybridisierung nicht mit einbezogen, können separat binden

Beispiel: C_2H_2 (Ethin)



Charakter der Bindung? MO-Schema:

$|p_y\rangle$ und $|p_z\rangle$ bilden 2π -Bindungen



Bem.: Hybridisierung nicht nur beim Kohlenstoff, sondern bei vielen Atomen. Aufgrund der größeren Energieunterschiede zwischen den s- und p- Valenzorbitalen bei schweren Atomen ist dort die Hybridisierung nicht so ausgeprägt. Auch d-Orbitale können in die Hybridisierung einbezogen sein.

13 Molekülspektroskopie

In Atomphysik viele Informationen über Atomaufbau aus optischer Spektroskopie der elektronischen Zustände

Bei Molekülen zusätzliche Freiheitsgrade,

- Rotation

- Schwingungen

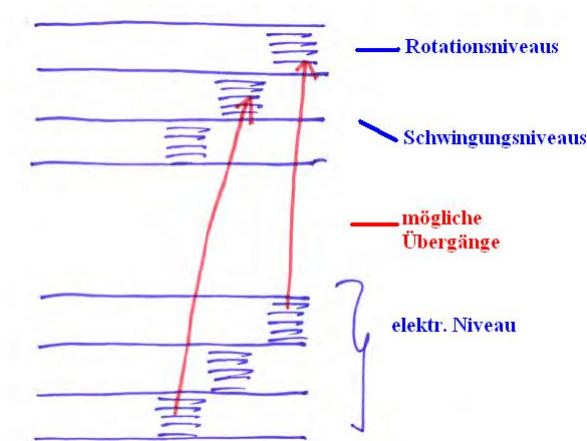
⇒ Gesamtenergie eines angeregten Moleküls

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

Anregungsenergie

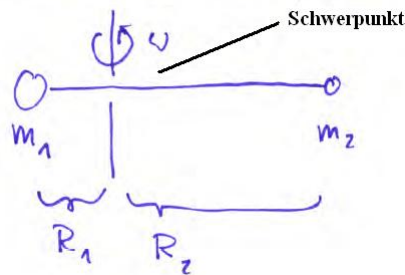
$$\hbar\omega = \underbrace{\Delta E_{el}}_{\propto VIS, UV} + \underbrace{\Delta E_{vib}}_{\propto IR} + \underbrace{\Delta E_{rot}}_{\propto FIR}$$

typischerweise $\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vib} \gg \Delta E_{rot}$



13.1 Rotationsspektren (semiklassisch)

Zweiatomige Moleküle, modelliert als starrer Rotator



$$E_{rot} = \frac{1}{2} \Theta \omega^2 \quad \text{mit Trägheitsmoment } \Theta$$

$$\Theta = m_1 R_1^2 + m_2 R_2^2 = \mu R^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{reduzierte Masse}$$

$$\text{Drehimpuls } L = |\bar{L}| = \Theta \omega$$

$$\Rightarrow E_{rot} = \frac{L^2}{2\Theta}$$

qm. ist der Drehimpuls gequantelt, es gilt:

$$|\bar{L}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}$$

$$\Rightarrow E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} J(J+1) \quad \text{mit } J \text{ als Quantenzahl der Rotation}$$

Übergangsenergie

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= E_{rot}^{J+1} - E_{rot}^J \\ &= \frac{\hbar^2}{2\Theta} (J+1)(J+2-J) \\ &= \frac{\hbar^2}{\Theta} (J+1) \end{aligned}$$

Bem.:

- nur polare Moleküle (d.h. mit permanentem Dipolmoment) können optisch zum Rotieren angeregt werden
- Auswahlregel: $\Delta J = \pm 1$, d.h. Drehimpuls des Moleküls muß sich um \hbar ändern (wegen Drehimpulserhaltung und Spin des Photons)

Problem: Moleküle sind keine starren Rotatoren!

Rotation \Rightarrow Zentrifugaldehnung $R_0 \rightarrow R = R_0 + \Delta R$ wird durch Bindungskraft des Moleküls kompensiert, in lin. Näherung gilt

$$\mu R \omega^2 = k(R - R_0) \quad (*)$$

linke Seite der Gleichung: Zentrifugalkraft

rechte Seite der Gleichung: Rückstellkraft:

R_0 .. Gleichgewichtsabstand in Ruhe

R .. Abstand bei Rotation

⇒ Zur Gesamtenergie tritt neben der Rotationsenergie noch die Deformationsenergie des Moleküls auf:

$$\begin{aligned}
 E_{rot} &= \frac{L^2}{2\Theta} + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \\
 &= \underbrace{\frac{L^2}{2\mu R^2}}_{\text{s. unten}} + \underbrace{\frac{1}{2}k(R - R_0)^2}_{\substack{(\mu R\omega^2)^2 \\ \leftarrow (*) \\ \frac{2k}{= \frac{1}{2k\mu^2 R^6} L^4}}}
 \end{aligned}$$

mit $L = \Theta\omega$ und $\Theta = \mu R^2$

$$(*) \Rightarrow R - R_0 = \frac{\mu R\omega^2}{k} = \frac{L^2}{k\mu R^3} \approx \frac{L^2}{k\mu R_0^3}$$

$$\begin{aligned}
 R &\approx R_0 \left(1 + \underbrace{\frac{L^2}{k\mu R_0^4}}_x \right) \\
 \Rightarrow \frac{1}{R^2} &\approx \frac{1}{R_0^2(1+x)^2}
 \end{aligned}$$

Taylor: $\frac{1}{(1+x)^2} \approx 1 - 2x$ für $x \ll 1$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \frac{L^2}{2\mu R^2} &\approx \frac{L^2}{2\mu R_0^2} \left(1 - \frac{2L^2}{k\mu R_0^4} \right) \\
 &\approx \frac{L^2}{2\mu R_0^2} - \frac{L^4}{k\mu^2 R_0^6}
 \end{aligned}$$

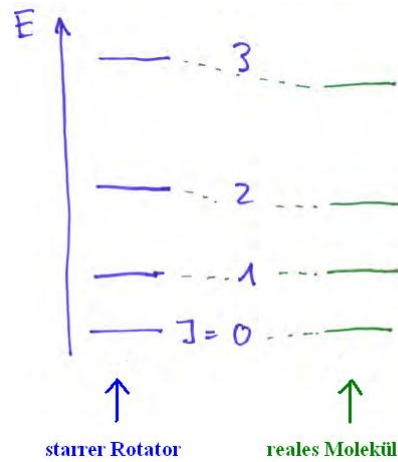
damit

$$E_{rot} \approx \frac{L^2}{2\mu R_0^2} - \frac{1}{2} \frac{L^4}{k\mu^2 R_0^6} (+O(L^6))$$

mit der Ersetzung $L^2 \rightarrow \hbar^2 J(J+1)$

$$E_{rot} \approx \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1) - \frac{\hbar^4}{2} \frac{J^2(J+1)^2}{k\mu R_0^6}$$

d.h. insbesondere die höheren Rotationsniveaus werden abgesenkt:



Bem.:

- mehratomige Moleküle \Rightarrow brauchen Hauptachsenträgheitsmomente
- keine Rotation um Molekülachse für zweiatomige Moleküle wegen

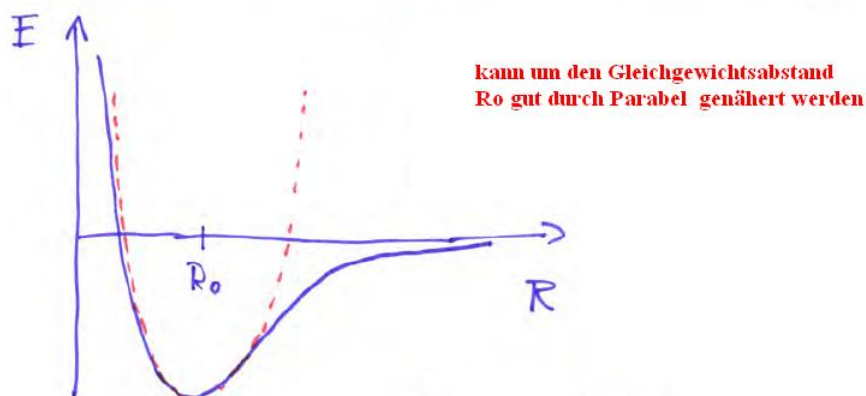
$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\Theta} \xrightarrow{\Theta \rightarrow 0} \infty$$

(Zähler endlich wegen QM)

13.2 Rotations-Schwingungs-Spektren (semiklassisch)

zweiatomige Moleküle

typischer Potentialverlauf (vgl. H_2 in 11)



$$V = \frac{k}{2}(R - R_0)^2$$

⇒ Potential des harmonischen Oszillators, Lösung aus Physik C (Abschnitt 5) bekannt

$$E_{vib} = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \nu = 0, 1, 2$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \dots \text{reduzierte Masse}$$

⇒ äquidistante Schwingungsniveaus

Übergänge können optisch angeregt werden, wenn mit der Schwingung ein elektrisches Dipolmoment verbunden ist, das sich beim Übergang ändert.

Eine genauere Beschreibung des Potentialsverlaufs ist durch das Morsepotential möglich:

$$V = D [1 - e^{-\alpha(R-R_0)}]^2$$

D ... Bindungsenergie (molekülspezifisch)

$$\alpha = \sqrt{\frac{\mu}{2D}} \omega \quad (\text{molekülspezifisch})$$

analytische Lösung möglich, liefert Energien:

$$E_{vib} = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \chi \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$

(mit $\chi = \frac{\hbar\omega}{4D}$... Anharmonizitätskonstante)

$$E_{vib} = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \left[1 - \chi \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right]$$

vgl. mit harmonischem Oszillator $E_{vib} = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$ zeigt, daß die Schwingungsfrequenz beim anharmonischen Oszillator mit wachsendem ν abnimmt

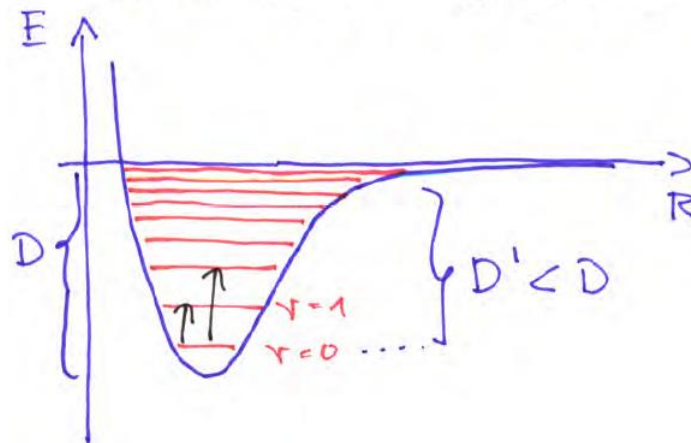
$$\omega \rightarrow \omega_\nu = \omega \left[1 - \chi \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right]$$

Bem.:

1. unsymmetrische Potentialkurve

⇒ Erwartungswert für R wächst mit der Anregung ν

⇒ Wärmeausdehnung (außerdem wächst das Trägheitsmoment Θ)



2. Bindungsenergie $D <$ Dissoziationsenergie D'

Ursache: Nullpunktsenergie

$$D - D' = \frac{1}{2} \hbar \omega \quad \text{mit } \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

\Rightarrow Moleküle aus verschiedenen Isotopen haben gleiche Bindungs- aber unterschiedliche Dissoziationsenergien

$$(\text{Bsp: } D'(^2H_2) - D'(^1H_2) = -0,08eV)$$

meßbarer Effekt!

"Beweis" für QM!

3. Übergänge zwischen Schwingungsniveaus ν und ν' ohne Änderung der Rotationsquantenzahl kommen praktisch nicht vor.

Ursache: Schwingung ändert Molekülbindungslänge \Rightarrow Variation von $\Theta \Rightarrow$ Drehimpulserhaltung erfordert Änderung von ω

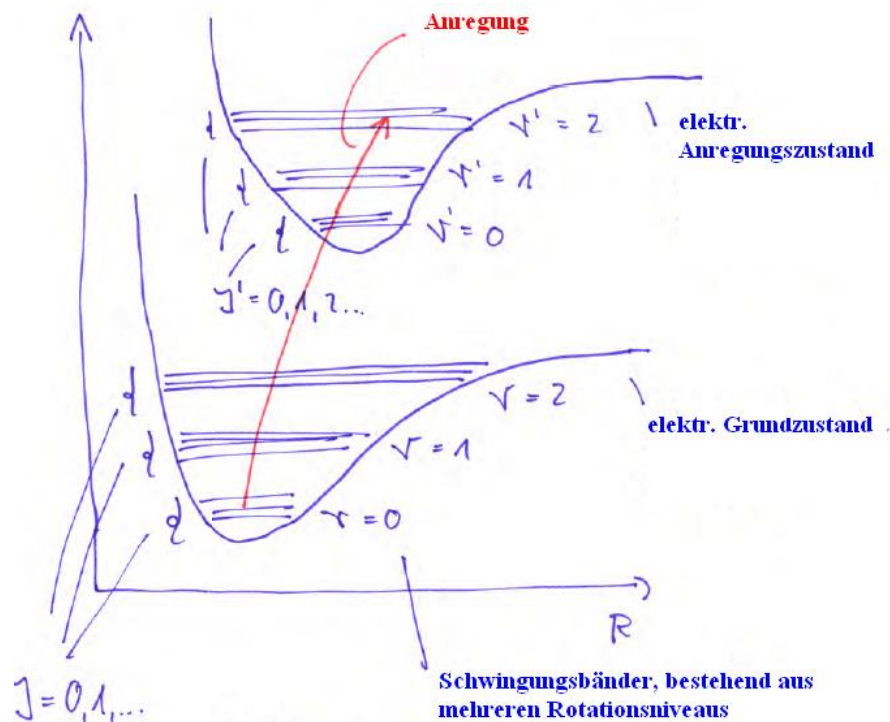
\Rightarrow Kopplung von Rotation und Schwingungen, keine einfache Superposition

$$E_{\nu,J} = \hbar \omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \left[1 - \chi \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right] + C(\nu) J(J+1) - D(\nu) J^2(J+1)^2$$

C und D sind schwingungszahlabhängige Vorfaktoren infolge der Schwingungsdehnung des Moleküls

$$\langle \Theta(\nu+1) \rangle > \langle \Theta(\nu) \rangle > \Theta_0$$

4. verschiedene elektronische Konfigurationen geben Anlaß zu verschiedenen Potentialkurven für das oszillierende Molekül:



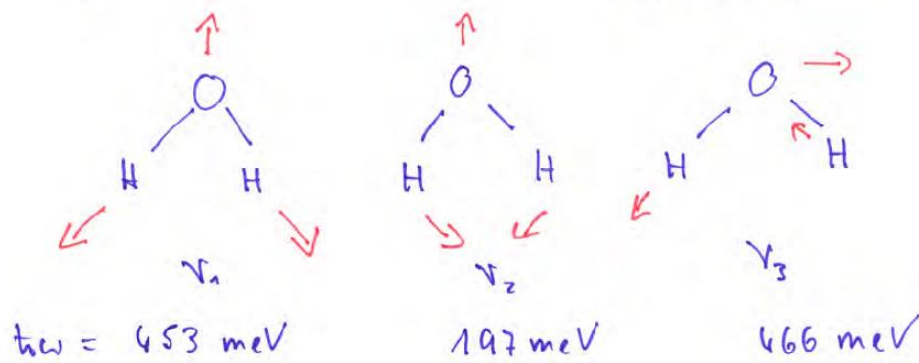
⇒ Molekülspektren beliebig komplex, viele Informationen
 Übergangsenergien → Kraftkonst. K
 → Anharmonizität → Analyse der chemischen Bindung

5. mehratomige Moleküle

→ Normalschwingungen außer reinen Streckschwingungen
 N Massenpunkte ⇒ $3N$ Freiheitsgrade,
 - 3 Freiheitsgrade der Rotation (2 für lineare Mol.)
 - 3 Freiheitsgrade der Translation
 $3N - 6$ Normalschwingung ($3N - 5$ für lineares Molekül)

Bsp.: H_2O

$$\underbrace{3N}_9 - 6 = 3$$

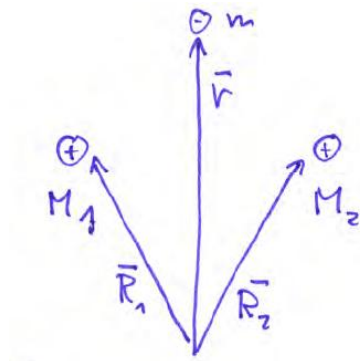


13.3 QM von Rotationen und Schwingungen

einfachstes Modell H_2^+ - Molekülion

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}_{e1} + \hat{V}_{e2} + \hat{V}_{12}$$

$$\Psi = \Psi(\bar{r}, \bar{R}_1, \bar{R}_2)$$



SG

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{\hbar^2}{2M_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\bar{r} - \bar{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\bar{r} - \bar{R}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\bar{R}_1 - \bar{R}_2|} \right\} \Psi(\bar{r}, \bar{R}_1, \bar{R}_2) = E\Psi(\bar{r}, \bar{R}_1, \bar{R}_2)$$

$$M_1, M_2 \gg m$$

\Rightarrow Kerne bewegen sich langsam im Vgl. zum Elektron

\Rightarrow vernachlässigen Kernbewegung zunächst völlig und lösen elektronisches Problem für

feste Kerne

machen Ansatz $\Psi(\bar{r}, \bar{R}_1, \bar{R}_2) = \chi(\bar{R}_1, \bar{R}_2) \varphi(\bar{r}, \bar{R}_1, \bar{R}_2)$

χ WF der Kernbewegung und $\varphi \rightarrow$ WF des Elektrons

$\{\bar{R}_1, \bar{R}_2\}$ sind in letzter keine qm. Observablen, sondern lediglich Parameter. D.h. φ ist eine Einteilchenwellenfunktion für eine bestimmte Geometrie $\{\bar{R}_1, \bar{R}_2\}$

mit Ansatz in SG nach Produktregel für $\chi\varphi$:

$$\chi(\bar{R}_1, \bar{R}_2) \underbrace{\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\bar{r} - \bar{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\bar{r} - \bar{R}_2|} \right\}}_{E_e(\bar{R}_1, \bar{R}_2)\varphi(\bar{r}, \bar{R}_1, \bar{R}_2)} \varphi(\bar{r}, \bar{R}_1, \bar{R}_2) + ..$$

(Das Problem im Prinzip bereits in 11.1 gelöst; Elektron im Feld von zwei Kernen, elektrische Energie E_e abhängig von $\{\bar{R}_1, \bar{R}_2\}$)

$$\begin{aligned} + ..\varphi \left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\bar{R}_1 - \bar{R}_2|} \right\} \chi(\bar{R}_1, \bar{R}_2) + .. \\ - \frac{\hbar^2}{M_1} (\nabla_1 \varphi) \nabla_1 \chi - \frac{\hbar^2}{M_2} (\nabla_2 \chi) \nabla_2 \varphi - \frac{\hbar^2}{2M_1} \chi \Delta_1 \varphi + .. \\ \underbrace{- \frac{\hbar^2}{2M_2} \chi \Delta_2 \varphi}_{\text{betrachten letzte 4 Ausdrücke genauer}} = E \chi \varphi \end{aligned}$$

betrachten letzte 4 Ausdrücke genauer

Erinnerung Ansatz für H_2^+ -Ion in 11.1

$$\varphi(\bar{r}) = C_1 \tilde{\varphi}(\bar{r} - \bar{R}_1) + C_2 \tilde{\varphi}(\bar{r} - \bar{R}_2)$$

$$\Rightarrow \Delta \varphi = \Delta_1 \varphi = \Delta_2 \varphi$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta_1}{M_1} \varphi = \frac{\Delta}{m} \varphi \frac{m}{M_1} \ll \frac{\Delta}{m} \varphi$$

(wegen $m \ll M$)

analog für $\nabla \varphi$, d.h. können letzte 4 Ausdrücke in der SG wegen der großen Masseunterschiede vernachlässigen! (sogenannte Born-Oppenheimer-Approximation)

damit vereinfacht SG zu

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\bar{R}_1 - \bar{R}_2|} + E_e(\bar{R}_1, \bar{R}_2) \right\} \chi = E \chi$$

d.h. eine SG, die sich allein auf die Kernposistionen bezieht

Einfluß der Elektronen jetzt ausschließlich in $E_e(\bar{R}_1, \bar{R}_2) = E(\bar{R}_1 - \bar{R}_2)$ (Verschiebung des Koordinatensystems ändert nichts an der Lösung) enthalten

$E_e(\bar{R}_1 - \bar{R}_2)$ ist Potentialenergiefläche, auf der sich letztlich die Dynamik der Kreisbewegung abspielt.

Koordinatentransformation zu

$$\text{Schwerpunktkoordinate } \bar{R}_s = \frac{M_1 \bar{R}_1 + M_2 \bar{R}_2}{M_1 + M_2}$$

und Relativkoordinate $\bar{R} = \bar{R}_1 - \bar{R}_2$

Schwerpunktmasse $M = M_1 + M_2$ und reduzierte Masse $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$

damit SG für neue Wellenfunktion $\tilde{\chi}(\bar{R}_s, \bar{R})$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_s - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon|\bar{R}_1 - \bar{R}_2|}}_{V(\bar{R})} + E_e(\bar{R}) \right\} \tilde{\chi} = E \tilde{\chi}$$

Ansatz für $\tilde{\chi}$

$$\tilde{\chi}(\bar{R}_s, \bar{R}) = e^{ik\bar{R}_s} \tilde{\chi}\bar{R}$$

(Translation des Schwerpunkts mit Relativbewegung)

damit

$$\left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2M} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(\bar{R}) \right\} \tilde{\chi}(\bar{R}) = E \tilde{\chi}$$

Der erste Summand ist konstant, verschiebt Energie-EW $E \rightarrow E = E - \frac{\hbar k^2}{2M}$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(\bar{R}) \right\} \tilde{\chi}(\bar{R}) = E \tilde{\chi}(\bar{R})$$

$V(\bar{R}) = V(R)$ kugelsymmetrisch, Zentralfeldproblem, Lösung zweckmäßig in Kugelkoordinaten

$$\tilde{\chi}(\bar{R}) = f(R)F(\vartheta, \varphi)$$

Δ_r in Kugekoordinaten (Physik C, 6.3)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} + V(R) \right\} fF = E fF$$

\hat{L} .. Drehimpulsoperator; es ist bekannt, daß

$$\hat{L}^2 F_{J,M} = \hbar J(J+1) F_{J,M}$$

$$\hat{L}_z F_{J,M} = \hbar M F_{J,M}$$

mit Drehimpuls QZ $J = 0, 1, 2, \dots$

$$-J \leq M \leq J$$

damit SG

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R) \right\} f = E f$$

Zum Zweiten Summanden: numerische Rechnung zeigt, daß für typische $V(R)$ dieser Term vernachlässigt werden kann

$V(R)$ kann in der Nähe des GG-Bindungsabstands R_0 durch eine Parabel approximiert werden

$$V(R) \approx V(R_0) + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2$$

damit SG

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R_0) + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 \right\} f = E f$$

Sei zunächst $J = 0$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 \right\} f(R) = \underbrace{(E - V(R_0))}_{\tilde{E}} f(R)$$

damit Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators erhalten! (verschoben um R_0)

Lösung bekannt (Physik C, 5)

$$\tilde{E} = \tilde{E}_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \text{mit } \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\Rightarrow \tilde{E}_\nu = V(R_0) + \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

Amplitude der Schwingung für typische Potentialverläufe klein, d.h.

$$R \approx R_0$$

damit $\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \approx \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_0^2} = \text{const.}$

$$\Rightarrow \tilde{E}_{\nu,J} = V(R_0) + \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_0^2}$$

damit semiklass. Ergebnis aus 13.1 und 13.2 bestätigt!

13.4 Franck-Condon-Prinzip

In 13.3 SG für Kerne für eine spezielle Elektronenkonfiguration aufgestellt

$E_e(\bar{R}_1, \bar{R}_2)$ als Lösung der elektrischen SG

↓

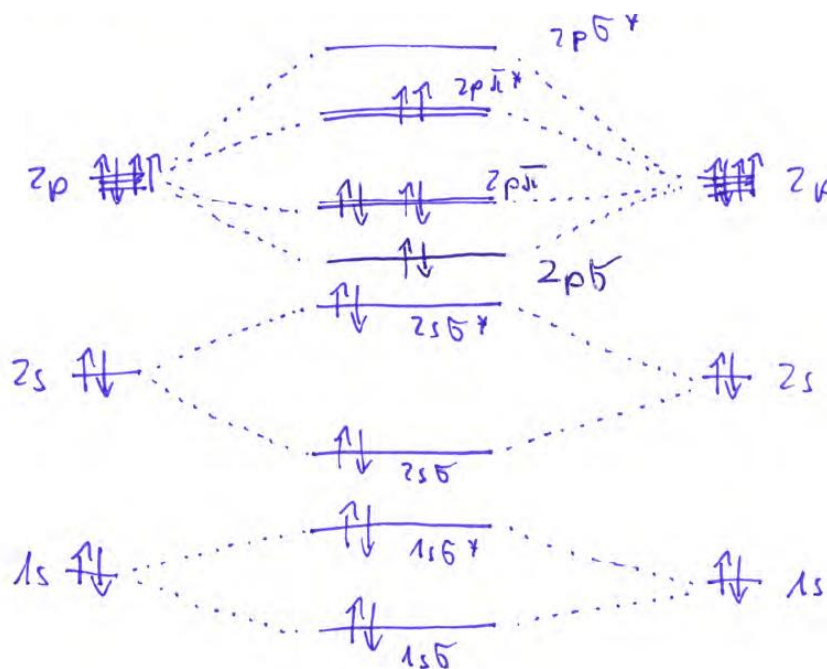
$V(R)$

↓

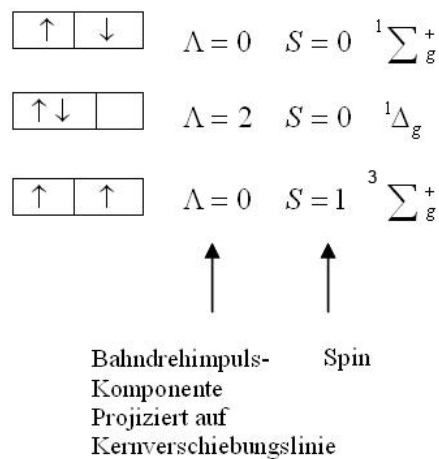
spezifische Schwingungsfrequenzen

Es gibt viele Elektronenkonfigurationen, auch für bindende Zustände. \Rightarrow jede dieser Potentialkurven gibt Anlaß zu spezifischen Schwingungsverhalten

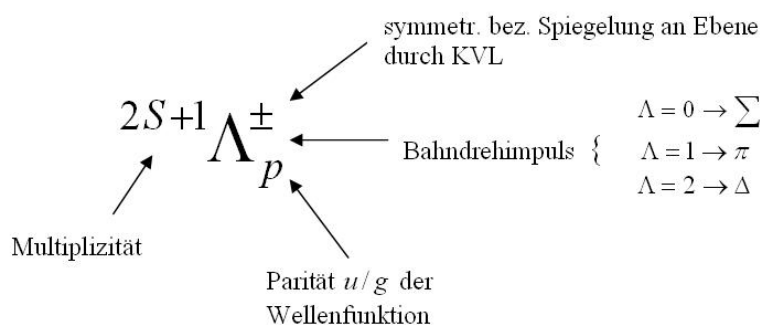
betrachten O_2 -Molekül $O = O$



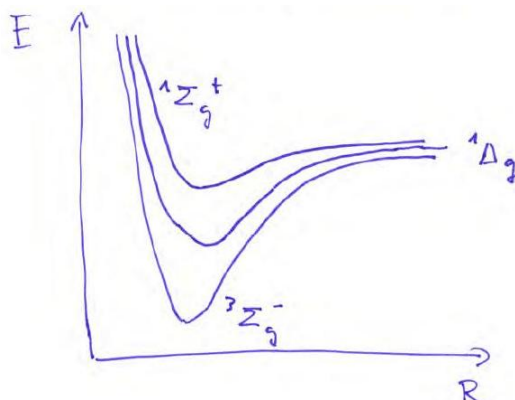
Für die Besetzung des $2p\pi^*$ - Zustands gibt es mehrere Möglichkeiten



Bem.: Notation für Elektronenzustände von Molekülen

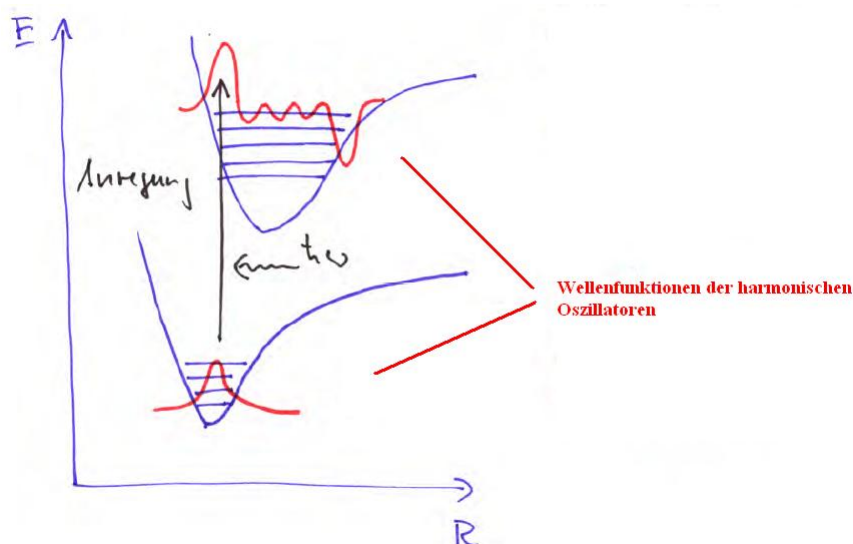


entsprechen mehreren Potentialflächen, auf denen die Kerne schwingen können, Bsp. O_2



für jeden dieser Potentialflächen existieren diskrete Schwingungsniveaus (die ihrerseits eigentlich noch Rotationsniveaus aufweisen, zunächst vernachlässigt)

Welche Anregungen sind optisch erlaubt (bzw. haben hohe Intensität)?



Erinnerung: "Fermis goldene Regel" (9.2)

Übergangsrate \propto Dipolmatrixelement D_{ea}

$$D_{ea} \propto \int \Psi_i^*(r, R) \bar{d} \Psi_a(r, R) dr dR$$

Endzustand nach Anregung
Alle Elektronenkoordinanten $\{r_i\}$
Alle Kernkoordinaten $\{R_i\}$
Ausgangszustand

molekularer Dipoloperator
 $\bar{d} = -e \sum_i \vec{r}_i + e \sum_i z_i \vec{R}_i$
 $= \bar{d}_e + \bar{d}_k$

in Born-Oppenheimer-Näherung Produktansatz für

$$\Psi(r, R) = \underbrace{\chi(R)}_{\text{KernWF}} \underbrace{\varphi(r, R)}_{\text{elektr. WF}}$$

$$\Rightarrow D_{ea} \propto \int \int \varphi_e^* \chi_e^* (\bar{d}_e + \bar{d}_k) \varphi_a \chi_a dr dR$$

$$\Downarrow$$

$$\int \chi_e^* \left[\int \varphi_e^* \bar{d}_e \varphi_a dr \right] \chi_a dR \quad (1)$$

$$+ \int \chi_e^* \bar{d}_k \left[\int \varphi_e^* \varphi_a dr \right] \chi_a dR \quad (2)$$

Fall a) Übergänge im gleichen elektronischen Zustand, $\varphi_e = \varphi_a$

$\Rightarrow (1) \equiv 0$ aus Symmetriegründen

$$(2) = \int \chi_e^* \bar{d}_k \chi_a dR$$

(Normierung der elektrischen WF)

D.h. Auswertung von

$$\int \chi_e^* \bar{d}_k \chi_0 dR$$

liefert die Übergangswahrscheinlichkeit für reine Schwingungs-Rotationsübergänge

Fall b) Übergänge zwischen verschiedenen elektrischen Zuständen, $\varphi_e \neq \varphi_a$

$\Rightarrow (2) \equiv 0$ wegen Orthogonalität

müssen (1) auswerten

$$D_{ea} \propto \int \chi_e^* \left[\int \varphi_e^* \bar{d}_e \varphi_a dr \right] \chi_a dR$$

Amplitude der Kernschwingungen $\Delta R \ll a_0$.. typische Ausdehnung von elektr. WF

$$\Rightarrow \varphi(r, R) \approx \varphi(r, R_0)$$

mit $R_0 =$ Gleichgewichtsposition

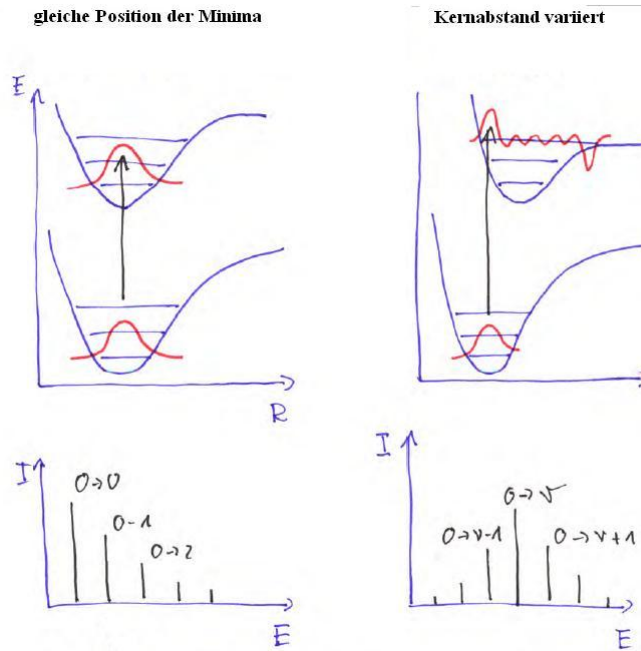
\Rightarrow nach Mittelwertsatz der Integralrechnung

$$D_{ea} \propto \underbrace{\int \varphi_e^*(r, R_0) \bar{d}_e \varphi_a(r, R_0) dr}_{\text{elektr. Auswahlregeln}} \cdot \underbrace{\int \chi_e^*(R) \chi_a(R) dR}_{\text{Franck-Condon-Integral}}$$

Franck-Condon-Prinzip

Elektronenübergänge erfolgen unter Erhaltung des Kernabstands R , d.h. \perp im E-R-Diagramm ($v_e \gg v_k$) und mit größter Wahrscheinlichkeit zwischen den Bereichen der Schwingungsfunktion, in denen die Amplitude der Funktion ($\hat{=}$ Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne) am größten ist.

\Rightarrow Übergangswahrscheinlichkeiten von relativen Positionen der Potentialminima abhängig:



Zu den unteren Abbildungen: Jeder dieser Peaks besteht aus einer Vielzahl von Rotationsniveaus, die aufgelöst werden können (Jod-Molekül hat $\geq 20\,000$ Linien!)



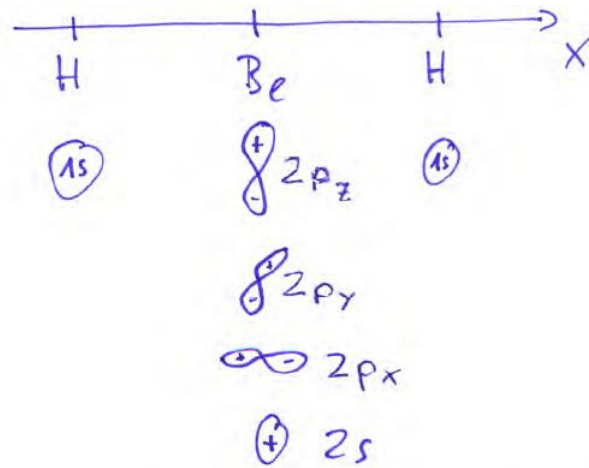
14 Prototypische Moleküle

14.1 BeH₂

Elektronenkonfiguration Beryllium $1s^2 2s^2$

$2p$ - Orbitale unbesetzt, energetisch dicht bei $2s$

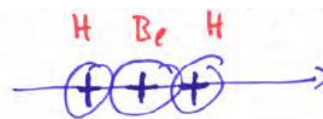
$1s$ - Orbital Kern- lokalisiert, trägt nicht zur Bindung bei
bilden Linearkombination der AO (für lineares Molekül)



$$\Psi_1 = C_1\varphi_1(H1s) + C_2\varphi_2(Be2s) + C_3\varphi_3(H1s)$$

Symmetrie $C_1 = C_3$ normiert auf 1, in Kurzschreibweise:

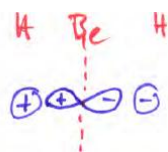
$$\Psi_1 = s_1 + \chi_1 s + s_2$$



Orbital mit σ - Symmetrie, keine Knotenebene

$$\Psi_2 = s_1 + \lambda_2 p_x - s_2$$

σ - Symmetrie, 1 Knotenebene



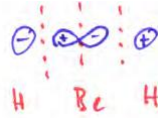
$$\Psi_3 = s_1 - \lambda_3 s + s_2$$

σ - Symmetrie, 2 Knotenebenen, antibindendes Orbital (Energie der LiKo größer als der atomaren Zustände)



$$\Psi_4 = -s_1 + \lambda_4 p_x + s_2$$

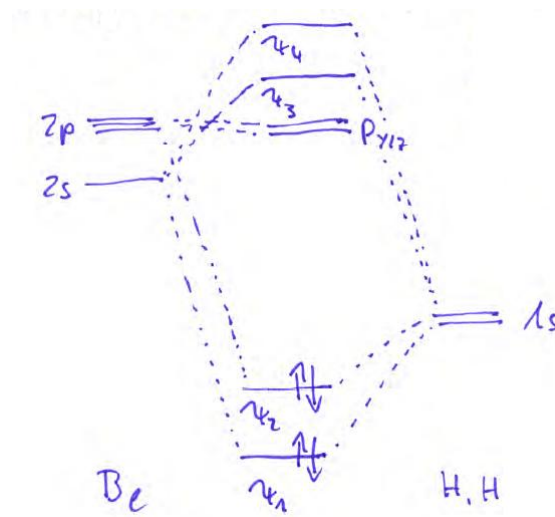
σ - Symmetrie, 3 Knotenebenen, antibindend



$p_{y/z}$ tragen nicht zur Bindung bei, da orthogonal auf $s_{1/2}$

$$\int p_{y/z}(\vec{r}) s_{1/2}(\vec{r}) d^3\vec{r} = 0$$

numerische Rechnung \rightarrow MO-Schema, verteilen 4 Valenzelektronen energetisch aufsteigend \Rightarrow 2 besetzte, bindende Zustände



14.2 H₂O

Elektronenkonfiguration O $1s^2 2s^2 2p^4$

Annahme: lineares Molekül, bilden Liko der Valenzelektronen

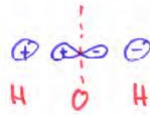
$$\Psi_1 = s_1 + \lambda_1 s + s_2$$

σ - Bindung $\rightarrow \sigma_g$



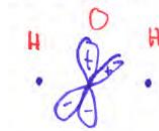
$$\Psi_2 = s_1 + \lambda_2 p_x - s_2$$

σ - Bindung $\rightarrow \sigma_g$



alle anderen Liko sind nichtbindend

$$\Psi_3 = p_{y/z} \rightarrow \pi_{y/z} - \text{Orbitale}$$



oder antibindend

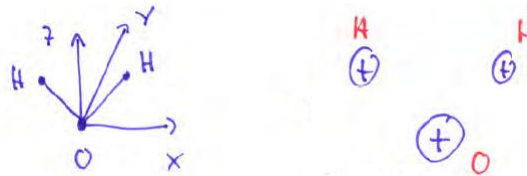
$$\Psi_4 = s_1 - \lambda_4 p_x - s_2$$



\Rightarrow 8 Elektronen für 2 bindende Zustände

jetzt Ausnahme: V-förmiges Molekül, bilden Liko

- $\Psi_1 = s_1 + \lambda_1 s + s_2$



hat volle Molekülsymmetrie (Rotation um 180° , Spiegelung an zx- und zy-Ebene)

Ψ_1 wird nach der Symmetrie $2a_1$ -Orbital genannt (Notation na_i mit n Laufindex,

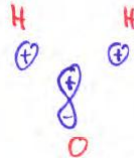
das $1a_1$ -Orbital wird mit $O1s$ -Elektron gebildet), ist offensichtlich bindend

- $\Psi_2 = s_1 + \lambda_2 p_x - s_2$



antisymmetrisch bei Rotation um 180° , antisymmetrisch bei Spiegelung an zy-Ebene, symmetrisch bei Spiegelung an zx-Ebene $\Rightarrow 1b_2$, bindend

- $\Psi_3 = s_1 + \lambda p_z + s_2$



volle Molekülsymmetrie; $3a_1$ - Orbital, bindend

- $\Psi_4 = p_y \rightarrow \pi$ - Orbitale



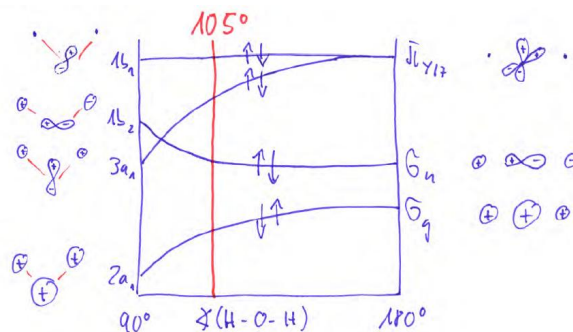
antisymmetrisch bei Rotation um 180° , symmetrisch bei Spiegelung an zy-Ebene, antisymmetrisch bei Spiegelung an zx-Ebene $\Rightarrow 1b_1$, nichtbindend

$\Rightarrow 8e^-$ für drei bindende Zustände

\Rightarrow V-förmiges Wasser könnte stabiler sein als lineares

Die tatsächliche Geometrie kann man aus einem sogenannten Walsh-Diagramm ablesen

Berechnen (numerisch) die Energie der MO in Abhängigkeit vom H-O-H-Winkel



Tatsächlicher Bindungswinkel liegt dort, wo die Summe der Energien aller besetzten MO minimal wird, d.h. für H_2O bei 105°

14.3 NH_3

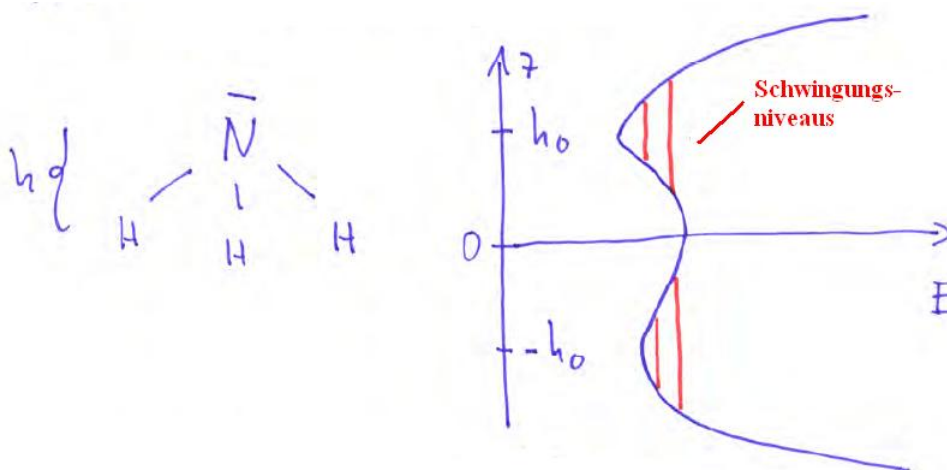
Elektronenkonfiguration N: $(1s)^2(2s)^2(2p_x)(2p_y)(2p_z)$

\Rightarrow 3 ungepaarte Elektronen in p-Orbitalen ermöglichen 3 Bindungen mit H 1s-Orbitalen
bei reinen p-Orbitalen wäre Bindungswinkel 90° , exp. beobachtet $107,3^\circ$

Ursache: teilweise Hybridisierung, 2s-Zustand mischt mit ein

$$\Psi_i = a\varphi_{2s} + b(\pm\varphi_{2p_x} \pm \varphi_{2p_y} \pm \varphi_{2p_z}) \quad a \neq b$$

damit pyramidale Geometrie



2 Minima der Energiekurve

\Rightarrow N kann oberhalb und unterhalb der H-Ebene schwingen

Halbklassisch schwingt N eine mittlere Zeit T oben bzw. unten und tunnelt dann nach unten/oben.

qm. ergibt sich die Schwingungswellenfunktion als symmetrische bzw. antisymmetrische Liko der Schwingungswellenfunktion des oberen bzw. unteren Potentialteils

$$\Psi_{s/a} = C_{s/a}(\Phi_o \pm \Phi_u)$$

⇒ Energieaufspaltung der EW zu $\Psi_{s/a}$

⇒ Inversionsaufspaltung, meßbar

14.4 π -Elektronensysteme der Kohlenstoffs

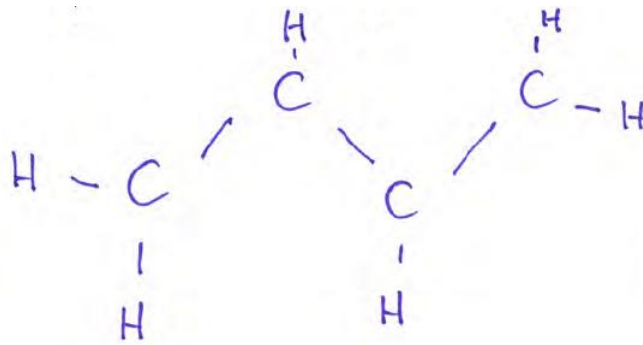
14.4.1 Butadien mit Hückelmethode

Butadien C_4H_6

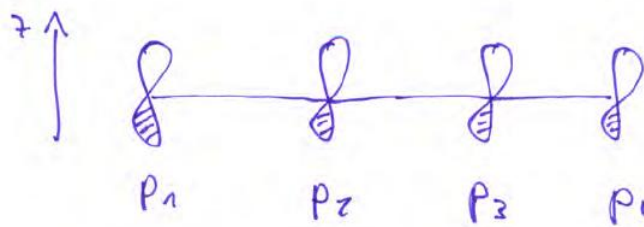
Annahme: sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff

⇒ σ gebundenes Grundgerüst (trans-Butadien)

9 Bindungen, insgesamt $4 \cdot 4 + 6 = 22e^-$



dazu hat noch jedes C-Atom ein einfach besetztes p_z -Orbital



die bindenden Kombinationen der sp^2 -Hybride energetisch tiefer als p -Orbitale

⇒ Chemie des Moleküls wesentlich durch die p_z -Elektronen bestimmt

⇒ betrachten im folgenden ausschließlich die p_z -Elektronen (d.h. Näherung der $\sigma - \pi$ -Separation)

bilden Liko der 4 p -Orbitale

$$|\Psi\rangle = \sum_{k=1}^4 c_k |p_k\rangle$$

damit in SG $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

$$\Leftrightarrow E = \frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}$$

(nach Ritz'schem Variationsprinzip, 11.1 obere Abschätzung der Energie)

$$E = \frac{\sum_{kl} c_k^* c_l \langle p_k|\hat{H}|p_l\rangle}{\sum_{kl} c_k^* c_l \langle p_k|p_l\rangle}$$

mit $H_{kl} = \langle p_k|\hat{H}|p_l\rangle$ und $S_{kl} = \langle p_k|p_l\rangle$

$$E \sum_{kl} c_k^* c_l S_{kl} = \sum_{kl} c_k^* c_l H_{kl} \quad \left| \quad \frac{\partial}{\partial c_i^*} \quad (i = 1, \dots, 4) \right.$$

$$\underbrace{\frac{\partial E}{\partial c_i^*}}_{=0 \text{ nach Variationsprinzip}} \sum_{kl} c_k^* c_l S_{kl} + E \sum_{kl} \delta_{ki} c_l S_{kl} = \sum_{kl} \delta_{ki} c_l H_{kl}$$

$$E \sum_l c_l S_{il} = \sum_l c_l H_{il}$$

$$\sum_l (H_{il} - ES_{il})c_l = 0 \quad (i, \dots, 4)$$

homogenes GS, nicht triviale Lösung für

$$\det[H_{il} - ES_{il}] = 0$$

(Sakulärgleichung)

bisher (abgesehen von Ansatz der WF) akkurat, jetzt Näherung nach Hückel:

- $S_{il} = \delta_{il}$

Drastische Näherung, weil ohne Überlapp keine Bindung möglich wäre!

- $H_{ii} = \alpha$.. approximativ $\epsilon(2p_z)$ $\alpha < 0$

- $H_{il} = \beta$ für i und l nächste Nachbarn; ansonsten 0

$\beta < 0$, ebenfalls drastische Näherung, weil bei $S_{il} = \delta_{il}$ eigentlich auch H_{il} verschwinden müsste.

Damit wird Koeffizientenmatrix

$$[H_{il} - ES_{il}] \rightarrow \begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix}$$

normieren auf

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \quad \text{mit } x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

sogenannte "Hückel-Matrix" oder "topologische Matrix"

Säkulargleichung

$$\det \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

damit 4 Energieeigenwerte und durch Einsetzen in das homogene GS 4 Sätze von Koeffizienten:

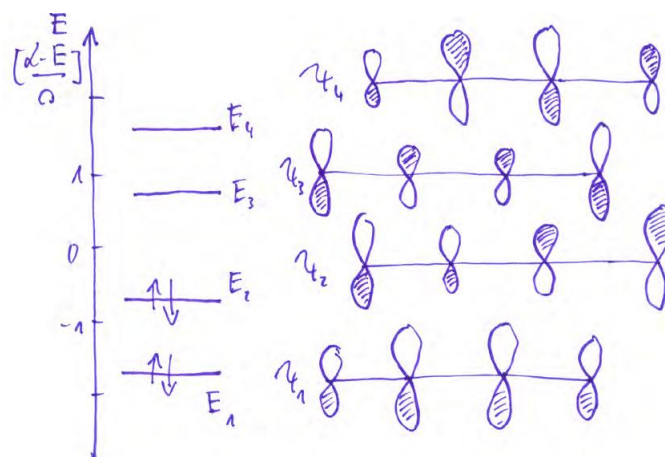
$$E_4 = \alpha - 1.6\beta; |\Psi_1\rangle = 0.4 |p_1\rangle - 0.6 |p_2\rangle + 0.6 |p_3\rangle - 0.4 |p_4\rangle$$

$$E_3 = \alpha - 0.6\beta; |\Psi_2\rangle = 0.6 |p_1\rangle - 0.4 |p_2\rangle - 0.4 |p_3\rangle + 0.6 |p_4\rangle$$

$$E_2 = \alpha + 0.6\beta; |\Psi_3\rangle = 0.6 |p_1\rangle + 0.4 |p_2\rangle - 0.4 |p_3\rangle + 0.6 |p_4\rangle$$

$$E_1 = \alpha + 1.6\beta; |\Psi_4\rangle = 0.4 |p_1\rangle + 0.6 |p_2\rangle + 0.6 |p_3\rangle + 0.4 |p_4\rangle$$

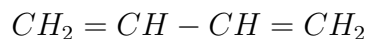
graphische Interpretation:



Ψ_1 ist bindend zwischen allen 4 Zentren \Rightarrow delokalisierte π -Bindung

Ψ_2 bindet C_1 und C_2 sowie C_3 und $C_4 \Rightarrow$ lokalisierte Doppelbindung

D.h. übliche Valenzstrichformel für Butadien ist Vereinfachung



aus den EW können wir die Delokalisierungsenergie abschätzen, d.h. den Energiegewinn im Vergleich zur Bildung von 2 lokalisierten π -Bindungen

$$E_\pi = \alpha + \beta$$

(Übungsaufgabe, folgt aus Hückeltheorie für Ethylen)

$$\Delta E_\pi = 2(E_1 + E_2) - 2E_\pi = 0.472\beta$$

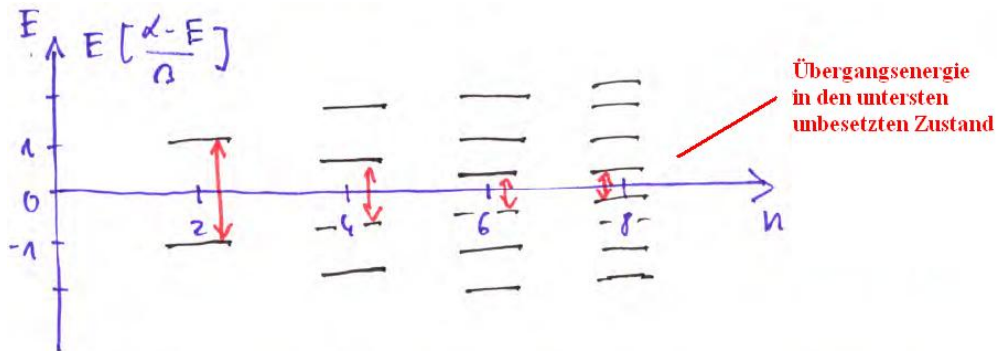
Verallgemeinerung auf lineare π -Elektronensysteme C_nH_{n+2} (n gerade, Polyene)

Hückelmatrix hat Bandform

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix}$$

Säkulargleichung liefert

$$E_i = \alpha + 2\beta \cos \frac{i\pi}{n+1} \quad (i = 1, \dots, n)$$



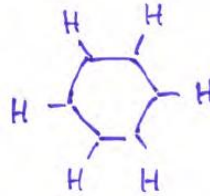
⇒ Übergangsenergien nehmen mit Kettenlänge ab

⇒ opt. Absorption rotverschoben

Bem.: org. Halbleiter möglich, dotierbar

14.4.2 Benzol C_6H_6

σ - Gerüst



dazu hat jedes C-Atom noch ein einfach besetztes p_z -Orbital

Hückel-Theorie für die p_z -Orbitale

$$|\Psi\rangle = \sum_{k=1}^6 c_k |p_k\rangle$$

führt auf folgende Hückelmatrix

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix}$$

Säkulargleichung gibt folgende Energien

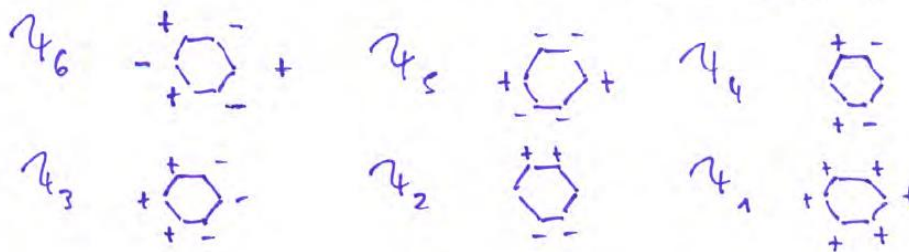
$$E_6 = \alpha - 2\beta$$

$$E_{5/4} = \alpha - \beta \quad (2\text{fach entartet})$$

$$E_{3/2} = \alpha + \beta \quad (2\text{fach entartet})$$

$$E_1 = \alpha + 2\beta$$

mit der WF (nur Vorzeichen p_z -Orbitale)



⇒ das energetisch tiefste Orbital entspricht einem vollständig delokalisiertem π -Ring-system

Delokalisierungsenergie

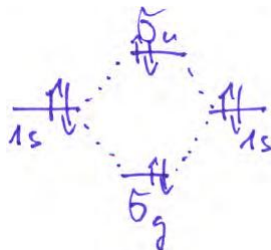
$$\Delta E_\pi = \underbrace{E_1 + E_2 + E_3}_{3\alpha + 4\beta} - 3 \underbrace{E_\pi}_{\alpha + \beta} = \beta$$

doppelt so groß wie beim Butadien!

14.5 He₂-Heliumdimer

Elektronenkonfiguration He: (1s)²

⇒ MO-Schema:



bindende und antibindende MOs besetzt ⇒ Elektronenpaarabstoßung, keine "chem." Bindung!

aber He₂ existiert (genau wie andere Edelgasdimere)

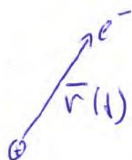
Warum? Van-der-Waals-Wechselwirkung! 1s-WF kugelsymmetrisch

⇒ kein elektr. Dipolmoment im Zeitmittel

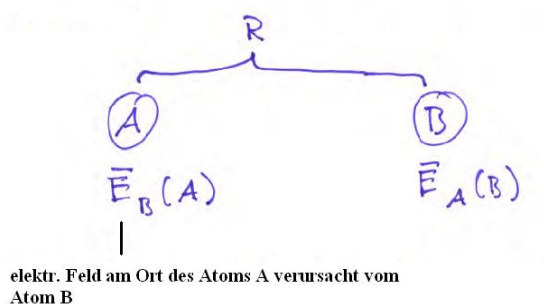
$$\langle \bar{p} \rangle = - \langle 1s | e\vec{r} | 1s \rangle = 0$$

aber für jeden Zeitpunkt existiert ein nicht verschwindendes Dipolmoment

$$\bar{p}(t) = -e\vec{r}(t)$$



D.h. Atom hat ein zeitlich fluktuierendes Dipolfeld. ⇒ induziert Dipolmoment in benachbarten Atomen:



$$\bar{E}_A(B) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left\{ 3(\bar{p}\hat{R})\hat{R} - \bar{p} \right\} \quad (\text{Physik B})$$

mit $\hat{R} = \frac{\vec{r}_A - \vec{r}_B}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|}$

induziert im Atom B ein Dipolmoment

$$\bar{p}(B) = \alpha_B \bar{E}_A(B) \quad \alpha_B \text{..Polarisierbarkeit des Atoms B}$$

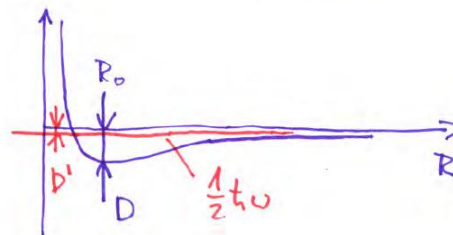
$$E_{pol} = -\bar{p}(B)\bar{E}_A(B) = -\alpha_B \bar{E}_A(B) \propto -\frac{\alpha_B}{R^6}$$

analog induziert $\bar{E}_B(A)$ ein Dipol im Atom A

$$\Rightarrow E_{pot} = -C \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6}$$

Van-der-Waals-Wechselwirkung

VdW sehr kurzreichweitig, aber ausreichend um z.B. He_2 -Dimer zu bilden. Potentialkurve so stark, daß nur ein Schwingungsniveau (Nullpunktschwingung) gebunden werden kann.



$$D = 1 \text{ meV} \text{ und } D' = 0.0001 \text{ meV}$$

$$\Rightarrow \text{mittlerer Abstand } \langle R \rangle = 50 \text{ \AA} \gg R_0 = 3 \text{ \AA}$$

Bem. Typische Größenanordnungen:

$$\text{Kovalente Bindungen } \propto 1..10 \text{ eV}$$

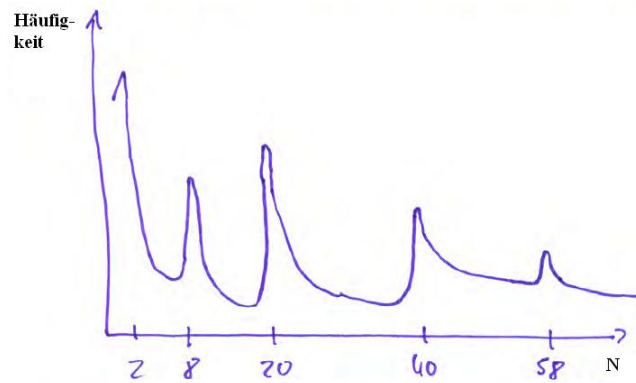
$$\text{Wasserstoffbrückenbindungen } \propto 0.1..0.2 \text{ eV}$$

$$\text{VdW-Bindungen } \propto 0.001..0.01 \text{ eV}$$

14.6 Alkali-Cluster

Abscheidung von Alkali-Clustern aus kalten Molekularstrahlen

dann Analyse der Clustergröße (Anzahl Atome)



zeigt auffallende Häufung bei bestimmten "magischen Zahlen"

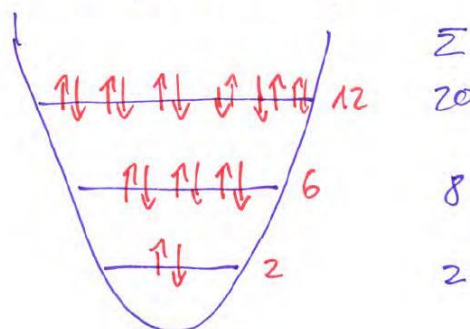
nicht plausibel über chem. Bindungen zu erklären

Ursache? Valenzelektronen der Alkalis können leicht abgetrennt werden (siehe 2.1)

⇒ bilden "Elektronengas" im Clustervolumen

⇒ qm. Problem von Fermionen im (modifizierten) Oszillatorpotential

⇒ diskrete Energieniveaus mit Drehimpulsentartung, Besetzung nach Pauli-Prinzip



⇒ voll besetzte Schalen energetisch besonders günstig

⇒ bestimmte Clustergrößen bevorzugt

15 Selbstkonsistenzverfahren

LCAO-MO, Hückel etc.

- qualitatives Verhältnis der chem. Bindung
- quantitativ oft ungenau, nicht prediktiv

Ursachen der Ungenauigkeiten:

- Orbitale nicht flexibel
- Elektron-Elektron-Wechselwirkung unzureichend beschrieben

⇒ suchen genauere Verfahren

Erinnerung Problemstellung: Hamiltonoperator der e^-

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{k=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2}_{\text{kin. Energie der } e^-} + \underbrace{\sum_{k=1}^N V(\bar{r}_k)}_{\text{Potential der Atomkerne}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{k,k'}^{N,N} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(\bar{r}_k - \bar{r}_{k'})}}_{e^- - e^- - \text{WW}}$$

$$\text{mit } V(\bar{r}_k) = \underbrace{\sum_{a=1}^M}_{\text{Atome}} -\frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{R}_a - \bar{r}_k|}$$

gilt $\hat{H}\Psi(\bar{r}_1\sigma_1; \dots; \bar{r}_n\sigma_n) = E^e\Psi(\dots)$ mit Spinvariable σ

15.1 Hartree-Näherung

machen für Vielteilchen WF Ψ den Ansatz

$$\Psi_H(\bar{r}_1\sigma_1; \dots; \bar{r}_n\sigma_n) = \Psi(\bar{r}_1; \dots; \bar{r}_n)\chi(\sigma_1; \dots; \sigma_n)$$

sinnvoll, da \hat{H} nicht auf Spinkoordinate wirkt (keine Spin-Bahn oder Spin-Spin-Kopplung)

können χ weiter faktorisieren

$$\chi(\sigma_1; \dots; \sigma_n) = \chi_1(\sigma_1)\chi_2(\sigma_2) \cdot \dots \cdot \chi_n(\sigma_n)$$

faktorisieren auch Ψ

$$\Psi(\bar{r}_1; \dots; \bar{r}_n) = \varphi_1(\bar{r}_1)\varphi_2(\bar{r}_2) \cdot \dots \cdot \varphi_n(\bar{r}_n)$$

Für Ψ ist diese Darstellung nicht exakt, da die Elektron-Elektron-Wechselwirkung die Elektronen untereinander koppelt, keine unabhängigen Teilchen. Außerdem ist die so konstruierte Gesamtwellenfunktion Ψ_H symmetrisch unter Teilchenaustausch, d.h. sie

genügt nicht dem Pauli-Prinzip für Fermionen!

Hoffnung: Kommen durch Variation von Ψ_H im Sinne des Ritz'schen Variationsprinzips dem elektrischen Grundzustand zumindest nahe.

Damit Hartree-Ansatz der Wellenfunktion:

$$\Psi_H = \varphi_1(\bar{r}_1)\chi_1(\sigma_1)\dots\varphi_n(\bar{r}_n)\chi_n(\sigma_n)$$

nach Ritz gilt

$$E^e < \langle \Psi_H | \hat{H} | \Psi_H \rangle$$

WF normiert, im einzelnen gilt

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n}^{\text{Spins}} \int |\Psi_H(\bar{r}_1\sigma_1; \dots; \bar{r}_n\sigma_n)|^2 d^3\bar{r}_1 \dots d^3\bar{r}_n &= 1 \\ \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} |\chi(\sigma_1; \dots; \sigma_n)|^2 &= 1 \\ \sum_{\sigma} \chi_i^*(\sigma)\chi_j(\sigma) = \delta_{s_i s_j} = 1 &\text{ für parallele Spins, sonst } 0 \\ \int |\Psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_n)|^2 d^3\bar{r}_1 \dots d^3\bar{r}_n &= 1 \\ \int \varphi_i^*(\bar{r})\varphi_j(\bar{r})d^3\bar{r} &= \delta_{ij} \end{aligned}$$

berechnen damit $\langle \Psi_H | \hat{H} | \Psi_H \rangle = I$

Spin-WF \rightarrow Multiplikation mit 1

bleibt Ortsanteil

$$\begin{aligned} I &= \sum_k^n \int \varphi_1^*(\bar{r}_1) \cdot \dots \cdot \varphi_n^*(\bar{r}_n) \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m} + V(\bar{r}_k) \right\} \varphi_1(\bar{r}_1) \cdot \dots \cdot \varphi_n(\bar{r}_n) d^3\bar{r}_1 \cdot \dots \cdot d^3\bar{r}_n \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k, k'; k \neq k'} \int \varphi_1^*(\bar{r}_1) \cdot \dots \cdot \varphi_n^*(\bar{r}_n) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r}_k - \bar{r}_{k'}|} \varphi_1(\bar{r}_1) \cdot \dots \cdot \varphi_n(\bar{r}_n) d^3\bar{r}_1 \cdot \dots \cdot d^3\bar{r}_n \\ &= \sum_k^n \int \varphi_k^*(\bar{r}_k) \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m} + V(\bar{r}_k) \right\} \varphi_k(\bar{r}) d^3\bar{r} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k, k'; k \neq k'} \int \varphi_k^*(\bar{r}_k) \varphi_{k'}^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r}_k - \bar{r}_{k'}|} \varphi_k(\bar{r}_k) \varphi_{k'}(\bar{r}_{k'}) d^3\bar{r}_k d^3\bar{r}_{k'} \end{aligned}$$

Suchen jetzt die Einteilchenorbitale φ_i , die den Ausdruck I minimieren. Nebenbedingung: φ_i auf 1 normiert, wird mit Methode der Lagrange-Multiplikatoren berücksichtigt.
 \Rightarrow Minimierungsproblem für Funktional

$$F[\varphi_j] = \left\{ I[\varphi_1, \dots, \varphi_n] - \sum_{k=1}^n \epsilon_k \langle \varphi_k | \varphi_k \rangle \right\}$$

notwendige Bedingung für Minimum

$$\frac{\delta F[\varphi_j(\bar{r}_j)]}{\delta \varphi_j^*(\bar{r}'_j)} = 0$$

nach Rechenvorschrift gilt für Funktionalableitung:

$$\frac{\delta F[\varphi_j(\bar{r}_j)]}{\delta \varphi_j^*(\bar{r}'_j)} = \frac{\partial F}{\partial \varphi_j^*} \delta(\bar{r}_j - \bar{r}'_j)$$

und wir erhalten somit

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m} + V(\bar{r}'_j) \right\} \varphi_j(\bar{r}'_j) + \sum_{k \neq j}^n \int \varphi_k^*(\bar{r}_k) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r}'_j - \bar{r}_k|} \varphi_k(\bar{r}_k) d^3\bar{r}_k \varphi_j(\bar{r}'_j) = \epsilon_j \varphi_j(\bar{r}'_j)$$

mit Teilchendichte $n(\bar{r}) = \sum_{k=1; k \neq j} |\varphi_k(\bar{r})|^2 + |\varphi_j(\bar{r})|^2$

und Umbenennung $\bar{r}_k \rightarrow \bar{r}'$; $\bar{r}'_j \rightarrow \bar{r}$

folgt

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\bar{r}) + \int \frac{e^2 n(\bar{r}') d^3\bar{r}'}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r} - \bar{r}'|} - \int \frac{e^2 |\varphi_j(\bar{r}')|^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r} - \bar{r}'|} d^3\bar{r}' \right\} \varphi_i(\bar{r}) = \epsilon_j \varphi_j(\bar{r})$$

Hartree-Gleichung

D.h. Elektron im Orbital φ_j "sieht"

- externes Potential $V(\bar{r})$ (Atomrümpfe)
- elektrost. Potential aller anderen Elektronen

$$\int \frac{e^2 n(\bar{r}') d^3\bar{r}'}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r} - \bar{r}'|} = V_H(\bar{r})$$

- reduziert um die Selbstwechselwirkung

$$\int \frac{e^2 |\varphi_j(\bar{r}')|^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r} - \bar{r}'|} d^3\bar{r}' = V_{SI}(r)$$

Wie kann man die Hartree-Gleichung lösen, wenn das effektive Potential

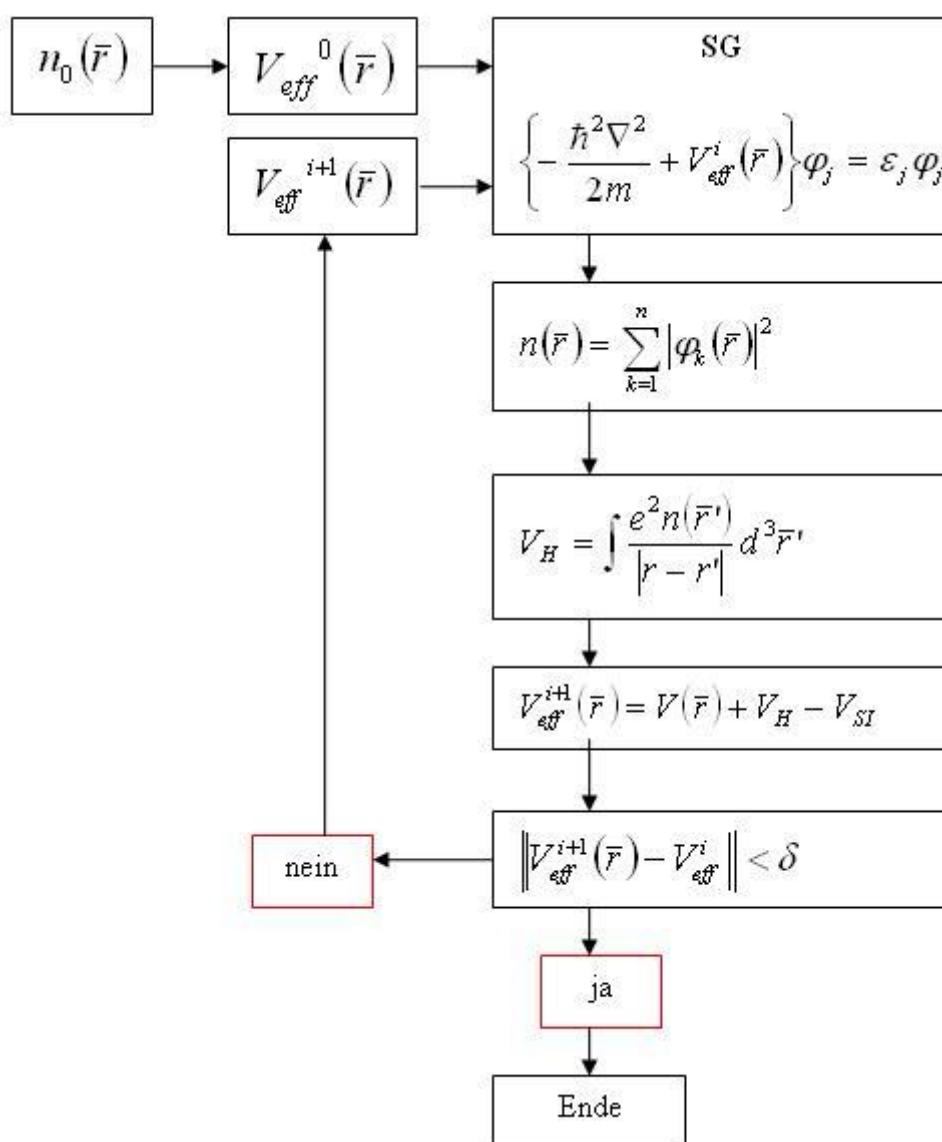
$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) - V_{SI}(\vec{r})$$

von der (zunächst unbekannt) Teilchendichte $n(\vec{r})$ abhängt?

⇒ "Selbstkonsistenzverfahren"

Starten von geratener Startladungsdichte $e^2 n_0(\vec{r})$ (z.B. aus der Superposition atomarer Ladungsdichten) und iterieren die Hartree-Gleichung, bis sich die WF (und damit das Potential) nicht mehr ändern.

Blockdiagramm des selbstkonsistenten Verfahrens zur Lösung der Hartree-Gleichung:

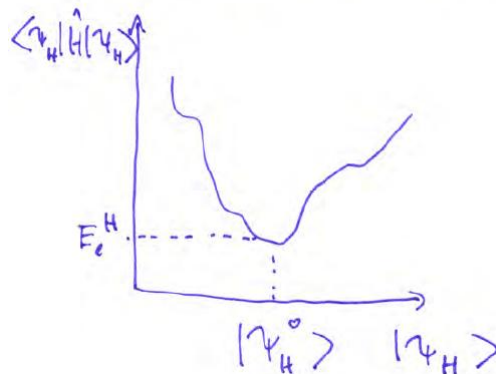


15.2 Hartree-Fock-Methode

Hartree-Verfahren:

Minimieren $\langle \Psi_H | \hat{H} | \Psi_H \rangle$ bez. $|\Psi_H\rangle$

Problem: Raum der Funktion $|\Psi_H\rangle$, die zur Minimierung benutzt wurde, enthält die "wahre" WF gar nicht!



$|\Psi_H(\bar{r}_1 s_1, \dots, r_N s_N)\rangle$ ist symmetrisch bezüglich Vertauschung zweier Elektronen.

\Rightarrow erfüllt nicht das Pauli-Prinzip für Fermionen

\Rightarrow Idee von Fock: Minimieren $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ über den Raum der antisymmetrischen WF.

\Rightarrow Ansatz: Slater-Determinante (vgl. 10.2)

$$|\Psi_{HF}(r_1 s_1, \dots, r_N, s_N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\chi_1(1) & \cdots & \varphi_N(1)\chi_N(1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(N)\chi_1(N) & \cdots & \varphi_N(N)\chi_N(N) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \varphi_1(P)\chi_1(P) \cdot \dots \cdot \varphi_N(P)\chi_N(P)$$

Summe läuft über alle Permutationen

WF normiert $\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle = 1$

Einteilchenorbitale orthogonal

$$\langle \varphi_i | \varphi_k \rangle = \delta_{ik}$$

jetzt analoges Vorgehen wie bei Hartree-Näherung; berechnen

$$\langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i=0}^N \sum_{\sigma_i} \int \varphi_i^*(i) \chi_{s_i}^*(i) \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(i) \right\} \varphi_i(i) \chi_{s_i}(i) d^3 \bar{r}_i \\
&+ \frac{e^2}{2} \sum_{i,j;i \neq j} \sum_{\sigma_i, \sigma_j} \int \frac{\varphi_i^*(i) \chi_{s_i}^*(i) \varphi_j^*(j) \chi_{s_j}^*(j) \varphi_i(i) \chi_{s_i}(i) \varphi_j(j) \chi_{s_j}(j)}{4\pi \epsilon_0 |\bar{r}_i - \bar{r}_j|} d^3 \bar{r}_i d^3 \bar{r}_j \\
&- \frac{e^2}{2} \sum_{i,j;i \neq j} \sum_{\sigma_i, \sigma_j} \int \frac{\varphi_i^*(i) \chi_{s_i}^*(i) \varphi_j^*(j) \chi_{s_j}^*(j) \varphi_i(i) \chi_{s_i}(i) \varphi_j(j) \chi_{s_j}(j)}{4\pi \epsilon_0 |\bar{r}_i - \bar{r}_j|} d^3 \bar{r}_i d^3 \bar{r}_j
\end{aligned}$$

Der Term $-\frac{e^2}{2}$ hört bei Hartree nicht auf, hier zusätzlich, da ungerade Permutationen explizit eingeschlossen sind; gilt

$$\sum_{\sigma_i} \chi_{s_i}^*(\sigma_i) \chi_{s_j}(\sigma_i) = \delta_{s_i s_j}$$

\Rightarrow Spinsummen in 1. und 2. Zeile entfallen; 3. Zeile:

$$\begin{aligned}
&\sum_{\sigma_i, \sigma_j} \chi_{s_j}^*(\sigma_i) \chi_{s_i}^*(\sigma_{s_i}) \chi_{s_i}(\sigma_i) \chi_{s_j}(\sigma_j) \\
&= \sum_{\sigma_j} \underbrace{\left(\sum_{\sigma_i} \chi_{s_j}^*(\sigma_i) \chi_{s_i}(\sigma_i) \right)}_{\delta_{s_i s_j}} \chi_{s_i}^*(\sigma_j) \chi_{s_j}(\sigma_j) \\
&= \sum_{\sigma_j} \delta_{s_i s_j} \chi_{s_i}^*(\sigma_j) \chi_{s_j}(\sigma_j) = \delta_{s_i s_j}
\end{aligned}$$

$= 1$ (e_i^- und e_j^- haben gleichen Spin) oder $= 0$ (e_i^- und e_j^- haben untersch. Spin)

damit $\langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle$

$$\begin{aligned}
&= \sum_i \int \varphi_i^*(i) \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(i) \right\} \varphi_i(i) d^3 \bar{r}_i \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i,j;i \neq j} \int \varphi_i^*(i) \varphi_j^*(j) \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\bar{r}_i - \bar{r}_j|} \varphi_i(i) \varphi_j(j) d^3 \bar{r}_i d^3 \bar{r}_j \\
&- \frac{1}{2} \sum_{i,j;i \neq j} \delta_{s_i s_j} \int \frac{\varphi_j^*(i) \varphi_i^*(j) e^2 \varphi_i(i) \varphi_j(j)}{4\pi \epsilon_0 |\bar{r}_i - \bar{r}_j|} d^3 \bar{r}_i d^3 \bar{r}_j
\end{aligned}$$

Summand 1 + 2: analog Hartree; Summand 3: Austauschterm, neu bei HF

Bem.: Austauschterm hat neg. Vorzeichen \Rightarrow verringert die Energie im Vergleich zur Hartree-Näherung \Rightarrow HF bessere Approximation

Gehen jetzt weiter analog wie bei Hartree vor, minimieren $\langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle$ bezüglich der Einteilchenorbitale mit der Nebenbedingung der φ_i normiert auf 1

⇒ Minimierungsproblem für Funktional

$$F[\varphi_j] = \left\{ \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle - \sum_{k=1}^N \epsilon_k \langle \varphi_k | \varphi_k \rangle \right\}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_j^*} \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{führt auf Hartree-Fock-Gleichung}$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right\} \varphi_j(\vec{r})$$

analog Hartree-Näherung

$$- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_K \delta_{s_k s_j} \int \frac{\varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') \varphi_k^*(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' = \epsilon_j \varphi_j(\vec{r})$$

$V_x(j)(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r})$.. orbital abhängiges Austauschpotential

Bem.: $V_x^{(j)}$ ist für jedes Teilchen unterschiedlich, beschreibt WW vom j-ten Teilchen mit anderen Elektronen gleicher Spinorientierung $s_j = s_k$

Verursacht, daß sich e^- gleichen Spins nicht beliebig nahe kommen können, d.h., daß zwei Elektronen nie in Orts- und Spinkoordinaten übereinstimmen.

⇒ stellt Pauli-Prinzip sicher!

⇒ wesentliche Verbesserung gegenüber Hartree!

Problem: Coulombabstoßung für kleine Abstände beliebig groß ⇒ auch Elektronen unterschiedlichen Spins weichen sich aus (sogenannte Korrelation der Bewegung)

Diese Korrelationseffekte sind in HF nicht enthalten (und bilden ein wesentliches Arbeitsgebiet der Quantenchemie sowie meiner Arbeitsgruppe).