

Physikalische Chemie II

Quantenmechanik

Nach der Vorlesung von Prof. C. Bräuchle im WiSe 2008/2009

Bearbeitet von Gökçen Savaşçı

Überarbeitung der Unterlagen aus dem SoSe 1991

seinerzeit bearbeitet von S. Mahin Khaki und H. Sachdev, Zeichnungen V. Sciuto

ACHTUNG!

Dieses Skript ist noch nicht fehlerfrei. Damit es das aber eines Tages wird, brauchen wir Eure Unterstützung! Sollten Euch im Laufe der Vorlesung seltsame Stellen auffallen, schreibt bitte einfach eine kurze E-Mail an

Goekcen.Savasci@cup.uni-muenchen.de

Kommentar [GS1]:

Dieser Rand dient Euren Notizen!

Achja, Anregungen und Kommentare sind natürlich ebenso jederzeit willkommen 😊

Vielen Dank,

Gökçen Savaşçı

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	5
1.1	Vergleich der Vorstellungen in der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik	5
1.2	Strahlung des schwarzen Strahlers, Planck'sche Strahlungsformel	7
1.3	Photoelektrischer Effekt (Einstein 1905)	9
1.4	Compton-Effekt (1922)	11
1.5	Welle-Teilchen-Dualismus / Materiewellen (De Broglie 1923)	11
1.6	Atom- und Molekülspektren / Bohr'sches Atommodell	12
2	Einführung in die Prinzipien der Quantenmechanik	15
2.1	Bedeutung von Axiomen (Postulaten)	15
2.2	Postulate der Quantenmechanik	15
2.3	Teilchen im eindimensionalen Kasten	18
2.4	Orthogonalität und Normierung / Orthonormierung	21
2.5	Eigenfunktionen	22
2.6	Erwartungswerte	22
2.7	Teilchen im dreidimensionalen Kasten	24
3	Einfache, vollständig lösbare quantenmechanische Systeme	30
3.1	Der harmonische Oszillator	30
3.2	Rotation	39
3.2.1	Raumstarrer Rotator	39
3.2.2	Raumfreier starrer Rotator (Rotation in drei Dimensionen)	43
3.3	Wasserstoffatom und wasserstoffähnliche Atome (He^+ , Li^{2+})	48
3.3.1	Hamilton Operator und Schrödingergleichung	48
3.3.2	Energieeigenwerte und Quantenzahlen	50
3.3.3	Wellenfunktionen des H-Atoms	51
3.4	Bahndrehimpuls des Elektrons	53
3.5	Magnetisches Moment des Elektrons, Eielektronen-Spin-Bahn-Kopplung, Zeeman-Effekt	55
3.6	Termschema für Atome mit einem Valenzelektron - Spektroskopische Übergänge	60
3.6.1	H-Atom	60
3.6.2	Alkaliatome - Feinstruktur der Na-D-Linie	61
4	Mehrelektronenzustände, Atomaufbau der Elemente	63
4.1	Zweielektronenatome (He , Li^+)	63
4.2	Pauliprinzip, Antisymmetrieprinzip, 6. Postulat	64
4.3	Störungsrechnung	69
4.4	Anwendung der Störungsrechnung 1.Ordnung auf die Zustände des He-Atoms	72

4.5	Vektormodell für L,S-Kopplung (Russel-Sanders-Kopplung)	76
4.5.1	Kopplungsschema	76
4.5.2	Zeeman-Effekt bei L-S-Kopplung	78
4.6	Termschema eines angeregten Zustandes des He-Atoms - Spektroskopische Befunde	79
4.7	Atomaufbau der Elemente	80
4.7.1	Atomorbitale und ihre Energien	81
4.7.2	Aufbauprinzip	81
5	Chemische Bindung / Molekülaufbau	84
5.1	Ionische Bindung	84
5.2	Kovalente Bindung	85
5.3	Born-Oppenheimer Näherung	85
5.4	H ₂ ⁺ -Molekülion	87
5.4.1	Variationsmethode	88
5.5	Valence-Bond Methode	95
6	Polyatomare Moleküle, LCAO-MO, Gruppentheorie und Symmetriebetrachtungen	98
6.1	SCF-MO für H ₂ O	98
6.1.1	Kurze Einführung in die Gruppentheorie	100
6.2	Semiempirische Verfahren	105
6.2.1	MO-Verfahren von E. Hückel: HMO, Näherungen und Annahmen der HMO-Theorie	105
6.2.2	HMO-Theorie am Beispiel Fulven	107
6.2.3	Rein zyklische π -Elektronensysteme	115

1 Einführung

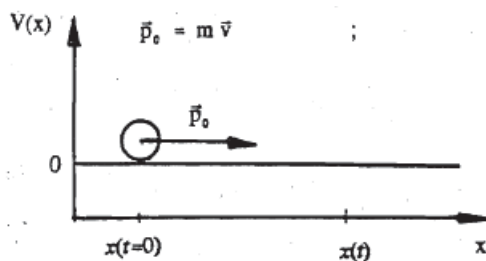
Experimente, die von der Vorstellung der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik führten.

1.1 Vergleich der Vorstellungen in der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik

a) Ort eines Teilchens

Der Ort x und der Impuls \vec{p}_0 des Teilchens sind zum Zeitpunkt $t = 0$ bekannt.

Es gilt: Ort $x = f(t)$



\vec{p}_0 : Impuls
 \vec{v} : Geschwindigkeit
 $V(x)$: Potenzielle Energie

$x(t)$ ist berechenbar:

$$p_0 = mv = m \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{p_0}{m}$$

Durch Variablentrennung und Integration erhält man:

$$\int_{x(t=0)}^{x(t)} dx = \int_{t=0}^t \frac{p_0}{m} dt \rightarrow x(t) - x(t=0) = \frac{p_0}{m} t$$
$$\rightarrow x(t) = x(t=0) + \frac{p_0}{m} t$$

In der klassischen Mechanik ist der Ort x zum Zeitpunkt t bei gegebenen Anfangsbedingungen x_0, p_0 und m exakt berechenbar.

In der Quantenmechanik hingegen gilt die Heisenberg'sche Unschärferelation, die die Ortsunschärfe Δx und die Impulsunschärfe Δp wie folgt miteinander verknüpft:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar$$

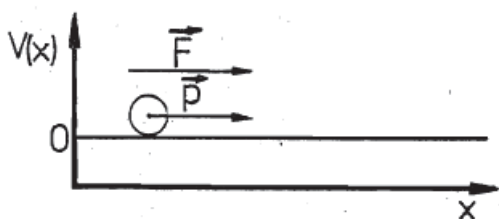
\hbar : Planck'sches Wirkungsquantum.

Ist z.B. $\Delta x = 0$ kann der Impuls p nicht mehr exakt angegeben werden:

$$-\infty < p < +\infty$$

b) Energieaufnahme und -abgabe eines Teilchens

Eine Kraft \vec{F} wirkt für eine Zeitdauer t auf ein Teilchen mit dem Anfangsimpuls \vec{p}_0 ein:



Es gilt:

$$F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{dp}{dt}$$

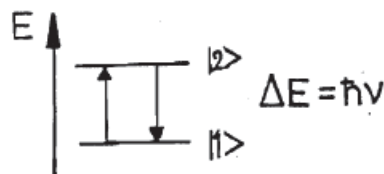
Die Zeitliche Änderung des Impulses entspricht also der Kraft. Variablentrennung und Integration ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} = F &\rightarrow \int_{p(t=0)}^{p(t)} dp = \int_{t=0}^t F dt \rightarrow p(t) - p(t=0) = Ft \rightarrow \Delta p = Ft \\ &\rightarrow p(t) = Ft + p(t=0) \end{aligned}$$

Das System hat hier nur kinetische Energie;

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \\ \Delta E &= \frac{\Delta p^2}{2m} = \frac{(F\Delta t)^2}{2m} \end{aligned}$$

Da t frei wählbar ist, kann dem System beliebig viel Energie zugeführt werden. Dieses Resultat steht jedoch im Gegensatz zu den Ergebnissen der Quantenmechanik, wonach ein System diskrete Energiezustände besitzt. Ein System nimmt nur so viel Energie auf, wie einem Übergang zwischen zwei Energieniveaus entspricht.

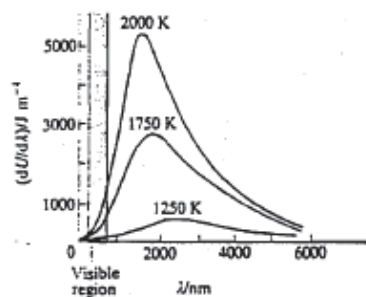


Analog verhält es sich mit der Energieabgabe.

1.2 Strahlung des schwarzen Strahlers, Planck'sche Strahlungsformel

a) Beobachtungen beim Erhitzen eines Körpers

Erhitzt man z.B. ein Metall, so emittiert es zunächst IR-Strahlung, wird dann rotglühend und schließlich weißglühend. Beim Auftragen des abgestrahlten Energie-Wellenlängenintervalls $\frac{dU}{d\lambda}$ gegen die Wellenlänge λ , erhält man folgendes Diagramm:



Die Maxima liegen auf einer Hyperbel.

b) Versuche zur Beschreibung dieses Phänomens

Wien'sches Verschiebungsgesetz (empirisch gefunden)

$$\lambda_{Max} T = 2,9 \cdot 10^{-3} [\text{mK}] = \text{const.}$$

Stefan-Boltzmann-Gesetz:

Die Gesamtstrahlungsleistung U eines schwarzen Körpers mit der strahlenden Fläche A ist proportional zur vierten Potenz der Temperatur:

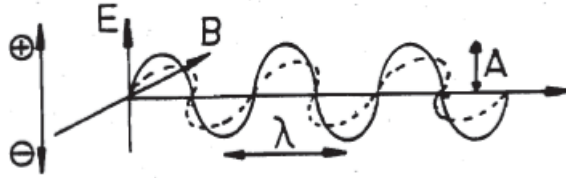
$$U = aT^4$$

c) Modell des schwarzen Strahlers von Rayleigh und Jeans

Das Emissionsspektrum hängt nur von der Temperatur des Körpers ab und nicht von dem Material. Für einen Körper, der sich durch Absorption und Emission von Energie im thermischen Gleichgewicht befindet, gilt:

$$\frac{dU}{d\lambda} = f(T) \neq f(\text{Material})$$

Als Modell für die Strahlungsaufnahme dient der Hertz'sche Oszillator. Die oszillierenden Ladungen bewirken elektromagnetische Felder die wiederum mit geladenen Teilchen wechselwirken.



Es gilt:

$$c = \frac{\lambda}{\nu}$$

$$E = \frac{1}{2}RA^2$$

c : Ausbreitungsgeschwindigkeit
 ν : Oszillatorfrequenz
 A : Amplitude des Oszillators
 R : Kraftkonstante

Nach der klassischen Vorstellung ist jede beliebige Amplitude möglich, das heißt, dass die Energie nicht gequantelt ist.

$$dU = dN(\lambda)kT$$

$$k = \frac{R}{N_A}$$

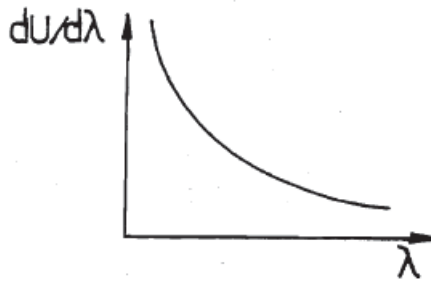
$dN(\lambda)$: Anzahl der Oszillatoren

k : Boltzmannkonstante

$2 \frac{1}{2} kT = kT$: Energie eines Oszillators

$$dN(\lambda) = \frac{8\pi}{\lambda^4} d\lambda \rightarrow dU = \frac{8\pi}{\lambda^4} d\lambda kT \rightarrow \frac{dU}{d\lambda} = \frac{8\pi}{\lambda^4} kT$$

Strebt hier λ gegen 0, gilt dieses Gesetz jedoch nicht, so dass das Maximum mit dieser Näherung nicht ausgedrückt werden kann: Es kommt zur „UV-Katastrophe“



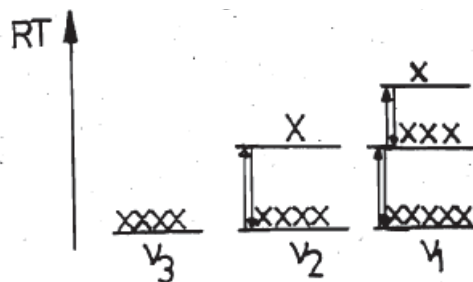
d) Planck'sche Strahlungsformel

Sie wurde intuitiv entwickelt:

$$\frac{dU}{d\lambda} = \frac{8\pi kc}{\lambda^5} \frac{e^{-\frac{hc}{\lambda kT}}}{1 - e^{-\frac{hc}{\lambda kT}}}$$

Strebt hier λ gegen ∞ , strebt $\frac{dU}{d\lambda}$ gegen 0, so dass die Planck'sche Strahlungsformel in das Rayleigh-Jeans-Gesetz übergeht. Strebt λ gegen 0, erreicht auch $\frac{dU}{d\lambda}$ irgendwann 0, so dass es ein Maximum zwischen $0 < \lambda < \infty$ gibt.

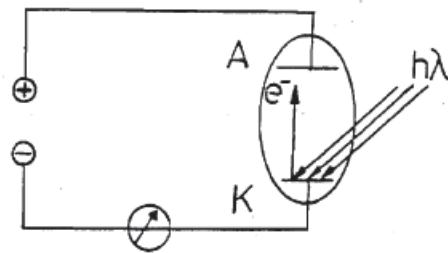
Dieses Gesetz impliziert, dass die Oszillatoren die Energie in diskreten Beträgen aufnehmen oder abgeben.



Zustände, deren Energieniveau höher liegen, können nur dann angeregt werden, wenn die nötige Energie durch RT zur Verfügung steht. Ansonsten befinden sich diese Oszillatoren (ν_3) im Grundzustand.

1.3 Photoelektrischer Effekt (Einstein 1905)

Versuchsaufbau:



Beobachtungen:

1. Elektronen werden durch Lichtbestrahlung des Kathodenmaterials abgelöst. Der Stromfluss setzt erst ab einer Grenzfrequenz ν_G ein und ist unabhängig von der Intensität des Lichts. Das Licht stellt nach der klassischen Wellentheorie einen elektromagnetischen Wellenzug dar. Dieses entspricht einem kontinuierlichen Energiefluss, demzufolge sollte die Energieübertragung eigentlich intensitätsabhängig sein, was das Experiment aber nicht zeigt.

2. $E_{Kin}(e^-) = f(\nu \geq \nu_G) \neq f(I)$

$$3. N(e^-) = f(I) \text{ für } \nu \geq \nu_G$$

Die Anzahl der ausgetretenen Elektronen ist intensitätsabhängig.

4. Die Elektronen werden sofort abgelöst, wenn $\nu \geq \nu_G$. Nach der klassischen Theorie erfolgt der Elektronenaustritt erst nach einer gewissen Zeit, bis nämlich genügend Energie auf das Kathodenmaterial übertragen werden konnte.

Einstein nahm an, dass das Licht nur Wellen- sondern auch Teilchencharakter besitzt. Diese „Lichtteilchen“ sind die Photonen.

$$\text{Photonenenergie: } E = h\nu$$

Für das Experiment gilt der Energieerhaltungssatz:

$$E_{Kin} = \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \Phi_A$$

Φ_A : Austrittsarbeit des Elektrons aus dem Metallverband.

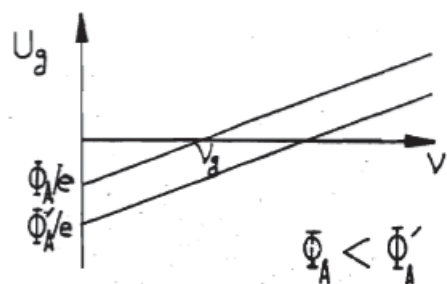
Mit den Einstein'schen Annahmen sind alle Beobachtungen erklärbar, die mit der klassischen Theorie nicht möglich sind.

Mit diesem Experiment kann auch die Planck'sche Konstante h bestimmt werden. Man legt eine Gegenspannung U_G an, bis kein Stromfluss mehr zu detektieren ist. So kann E_{Kin} der Elektronen bestimmt werden:

$$E_{Kin} = \frac{1}{2}mv^2 = eU_G = h\nu - \Phi_A$$

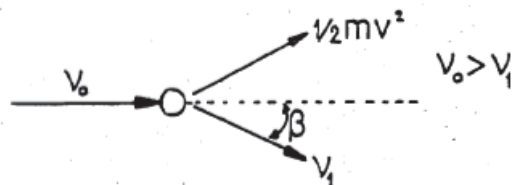
$$\rightarrow U_G = \frac{h}{e}\nu - \frac{\Phi_A}{e}$$

Beim Auftragen von U_G gegen ν ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $\frac{h}{e}$



1.4 Compton-Effekt (1922)

Beobachtung: Röntgenstrahlen werden an Elektronen gebeugt.



Dieser Vorgang kann mit dem Stoß zweier Kugeln verglichen werden:

a) Energieerhaltung:

$$hv_0 = hv + \frac{1}{2}m_e v^2$$

b) Impulserhaltung

$$E = mc^2 = hv = h \frac{c}{\lambda} \rightarrow p = mc = \frac{h}{\lambda}$$

Wendet man den Energieerhaltungssatz und den Impulserhaltungssatz auf dieses System an, erhält man für die Wellenlängenänderung $\Delta\lambda$

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos\beta)$$

Der Compton-Effekt zeigt ebenfalls die korpuskularen Eigenschaften des Lichts.

1.5 Welle-Teilchen-Dualismus / Materiewellen (De Broglie 1923)

De Broglie stellte folgende Hypothese auf:

1. Elektromagnetische Wellen besitzen auch Teilchencharakter (Photonen)
2. Materieteilchen zeigen auch Welleneigenschaften

Er folgerte eine Beziehung zwischen dem Impuls p und der Wellenlänge λ :

Für ein Photon gilt beispielsweise:

$$E = mc^2, E = hv$$

$$hv = mc^2 = \frac{hc}{\lambda}$$

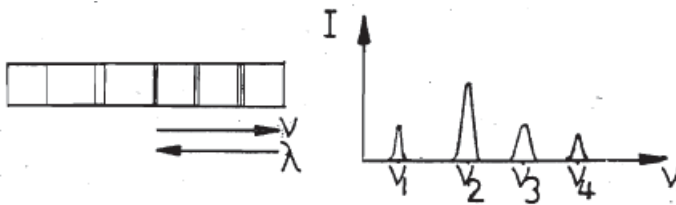
$$\rightarrow mc = p = \frac{h}{\lambda}$$

Diese Hypothese wurde 1925 durch Beugungsexperimente mit Elektronen an Ni-Einkristallen von Davisson und Germer bestätigt. Später konnten auch Interferenzerscheinungen mit Neutronen, Protonen und Helium-Atomen festgestellt werden.

Aus den bisherigen Experimenten kann man folgern, dass in der Physik des Mikrokosmos die Teilchenvorstellung und Wellenvorstellung nicht absolut gültig sind, sondern dass es einen Welle-Teilchen-Dualismus gibt. Dieser Sachverhalt prägt die Quantenmechanik.

1.6 Atom- und Molekülspektren / Bohr'sches Atommodell

Beobachtung: Diskrete Emission- und Absorptionslinien z.B. bei Alkaliatomen



Die Spektren zeigen, dass die Energiezustände in Atomen oder Molekülen quantisiert sind. Diese Zustände müssen durch eine neue Theorie beschrieben werden.

Bohr'sches Atommodell für das H-Atom:

Beobachtung: Serien von Spektrallinien, für die gilt:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

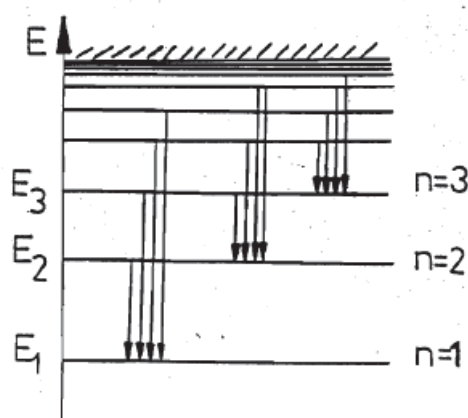
m, n : Ganze Zahlen

R : Rydberg-Konstante
($109677,578 \text{ cm}^{-1} \approx 13,6 \text{ eV}$)

$m = 1 \rightarrow$ Lyman-Serie ($n > 1$)

$m = 2 \rightarrow$ Balmer-Serie ($n > 2$)

$m = 3 \rightarrow$ Paschen-Serie ($n > 3$)



Niels Bohr stellte zur Deutung der Spektrallinien des Wasserstoffatoms folgende Postulate auf, die er nicht begründete. Es handelte sich hierbei um eine Modellvorstellung, die Elemente der klassischen Mechanik enthält.

1. Das Elektron bewegt sich auf diskreten Bahnen um den Kern
2. Einer solchen Bahn entspricht ein Energieniveau
3. Die Quantelung der Energieniveaus erfolgt über den Drehimpuls \vec{L} :

$$|\vec{L}| = \vec{r} \times \vec{p} = m_e r^2 \omega = m_e v r = n \hbar$$

n : Quantenzahl mit $n = 1, 2, 3 \dots$

r : Abstand

p : Impuls

m_e : Masse des Elektrons

e : Elementarladung

ω : Winkelgeschwindigkeit

Damit die Kreisbewegung stabil ist, muss die Zentrifugalkraft \vec{F}_Z gleich der Coulombanziehung \vec{F}_C sein:

$$\vec{F}_Z = \frac{mv^2}{r} = \vec{F}_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Daraus ergibt sich für den Bahnradius r :

$$r = \frac{n^2 \hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2}$$

Die Bahnen sind also gequantelt.

Für die Übergänge zwischen zwei Zuständen n und m gilt:

$$\Delta E = h\nu = E_n - E_m = E_A \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Die Rydbergkonstante R kann aus dieser Serienformel berechnet werden:

$$E = E_{kin} + E_{pot} = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\rightarrow E = -\frac{m_e e^2}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -E_A \frac{1}{n^2} \rightarrow E_A \propto \frac{1}{n^2}$$

$$R = \frac{E_A}{hc}$$

Das Bohr'sche Atommodell liefert die richtigen Energieniveaus für das Wasserstoffatom:

$$E_n = E_A \frac{1}{n^2}$$

Die Rydbergkonstante kann berechnet werden. Dagegen versagt dieses Modell bei der Berechnung von Mehrelektronen-Atomen wie Helium oder Lithium usw.

Die Bahnvorstellung stellt zudem einen Widerspruch zur klassischen Elektrodynamik dar, nach der Elektronen auf einer Kreisbahn eine bewegte Ladung darstellen, die Strahlung abgeben müssten, was aber nicht beobachtet wird.

2 Einführung in die Prinzipien der Quantenmechanik

2.1 Bedeutung von Axiomen (Postulaten)

Axiome (Axiom griechisch für Grundsatz) sind Postulate, die nicht beweisbar sind, mit denen aber durch logische Folgerungen experimentell nachprüfbar Theorien aufgebaut werden können. Jede Theorie basiert auf Axiomen.

Beispiele:

1. Newton'sche Axiome der Mechanik

- Trägheitssatz
- Beschleunigungsgesetz
- Wechselwirkung: $actio \leftrightarrow reactio$

2. Thermodynamik

- Drei Hauptsätze

3. Geometrie

- Winkelsumme im Dreieck

Die Axiome der Quantenmechanik beschreiben Phänomene außerhalb der sinnlichen Wahrnehmung des Menschen (Mikrokosmos), sie sind daher schwer zu akzeptieren. Ihre Aussagen können aber mit physikalischen und chemischen Messmethoden überprüft werden, diese Messmethoden stellen eine Erweiterung der sinnlichen Wahrnehmung dar.

Vergleiche hierzu:

Spektralbereich des menschlichen Auges: $400 - 800 \text{ nm}$

Spektralbereich der verschiedenen spektroskopischen Messmethoden. $10 \text{ m} - 1 \text{ nm}$

2.2 Postulate der Quantenmechanik

(Alle Postulate werden anschließend am Modell des Teilchen im Kasten verifiziert.)

1. Postulat

Jeder Zustand eines Systems wird vollständig durch eine Wellenfunktion $\Psi(r, t)$ beschrieben, die vom Ort r und von der Zeit t abhängt. Sie enthält die gesamte Information über das System.

Diese Wellenfunktion muss im gesamten Definitionsbereich

- stetig,
- quadratisch integrierbar,

- differenzierbar (keine Pole) und
- umkehrbar

sein.

Die Wellenfunktion beschreibt einerseits

a) Zeitabhängige Systeme $\Psi(r, t)$

Beispielsweise Übergänge zwischen Energieniveaus in der Spektroskopie.

Hier gibt $\Psi(r, t)$ Antwort auf die Frage, wie sich das Gesamtsystem über die stationären Zustände $\Psi(r)$ mit der Zeit entwickelt.

b) Zeitunabhängige (stationäre) Systeme $\Psi(t)$

$$\Psi_n(r, t) = \Psi_n(r) \phi_n(t)$$

$\Psi_n(r)$: Wellenfunktion für stationären Zustand

$\phi_n(t)$: Phasenfaktor

Hier gibt $\Psi_n(r)$ Antwort auf die Frage, welche Zustände das System einnehmen kann bzw. prinzipiell aufweist.

2. Postulat

Der Ausdruck $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ entspricht einer Wahrscheinlichkeitsdichte, so dass $|\Psi(r)|^2 dv$ die Wahrscheinlichkeit angibt, das System (Teilchen) im Volumenelement dv anzutreffen. Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation stammt von M. Born aufgrund der Analogie zur Lichtwelle:

Die Intensität der Lichtwelle ist proportional zur Photonenzahl und zum Amplitudenquadrat, demzufolge ist das Amplitudenquadrat ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Teilchen.

Eindimensionaler

Fall:

Die Wellenfunktion muss normiert sein:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x)^* \Psi(x) dx = 1$$

(Das Teilchen muss irgendwo sein)

Die Wahrscheinlichkeit das Teilchen zwischen den Grenzen a und b anzutreffen lautet also:

$$\int_a^b \Psi(x)^* \Psi(x) dx = W_{ab}$$

3. Postulat

Jeder Observable O (beobachtbare Größe) der klassischen Mechanik ist in der Quantenmechanik ein linearer hermitescher Operator \hat{O} zugeordnet. (Operator = Rechenanweisung)

Für einen hermiteschen Operator \hat{O} gilt:

$$\int \Psi(x)^* \hat{O} \phi dx = \int \phi \hat{O}^* \Psi^* dx$$

Einer Observablen O , die als Funktion der Orts- und Impulskordinaten dargestellt werden kann, entspricht ein Operator, der durch Ersetzen dieser Größen im klassischen Ausdruck durch den entsprechenden quantenmechanischen Operator entsteht.

Klassischer Ausdruck

Quantenmechanischer Operator

Ort x

$$\hat{x} = x$$

Impuls p_x

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

Beispiele:

Geschwindigkeit

$$v_x = \frac{p_x}{m} \rightarrow \hat{v}_x = \frac{\hbar}{im} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$E_{Kin} = \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{p_x^2}{2m} \rightarrow E_{Kin} = \hat{T} = \frac{1}{2m} \hat{p}_x^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$E_{Pot} = V(x) \rightarrow E_{Pot} = \hat{V} = V(x)$$

Wichtiger Operator: Hamiltonoperator \hat{H} = Energieoperator (Operator für Gesamtenergie in einer Dimension x)

$$\text{Gesamtenergie: } E_{Ges} = E_{Kin} + E_{Pot} \rightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

4. Postulat

Für jede Observable O und ihren Operator \hat{O} gibt es eine Eigenwertgleichung in der Form:

$$\hat{O} \phi_n = o_n \phi_n$$

Wobei ϕ_n Eigenfunktionen und O_n Eigenwerte zu dem Operator \hat{O} sind. Eigenwerte sind alle Werte, die die Observable einnehmen kann.

Die Schrödingergleichung ist die Eigenwertgleichung für den Energieoperator \hat{H} und ergibt deshalb alle Energiewerte E_n des Systems:

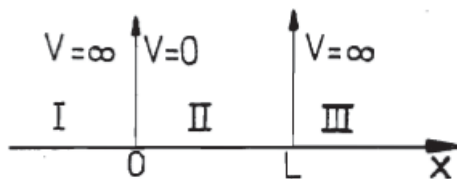
$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

Einsetzen von $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ für den eindimensionalen Fall ergibt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

Exkurs: Zeitabhängige Schrödingergleichung

2.3 Teilchen im eindimensionalen Kasten



Für die Bereiche I und III gilt: $V(x) = \infty$

Hamiltonoperator: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi_{I,III}(x) &= E\Psi_{I,III}(x) \\ \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi_{I,III}(x) + V(x)\Psi_{I,III}(x) &= E\Psi_{I,III}(x) \\ \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi_{I,III}(x) + V(x)\Psi_{I,III}(x) - E\Psi_{I,III}(x) &= 0 \\ \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi_{I,III}(x) + \Psi_{I,III}(x)(V(x) - E(x)) &= 0 \\ \rightarrow \Psi_{I,III}(x) = \frac{1}{\infty} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi_{I,III}(x) &= 0 \\ \rightarrow |\Psi_{I,III}(x)|^2 &= 0 \end{aligned}$$

Das heißt, dass in den Bereichen I und III kein Teilchen vorkommt. (klassische Vorstellung).

Ist aber $V(x)$ endlich und $E < V(x)$, kann es zum Tunneleffekt kommen. (Widerspruch zur klassischen Vorstellung)

Für den Bereich II gilt: $V(x) = 0$

→ Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi_{II} = E \Psi_{II}$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$\Psi_{II} = A \sin \theta + B \cos \theta$$

A und B stellen hierbei Konstanten dar, während $\theta = \sqrt{2mE} \frac{x}{\hbar}$

Aus den Randbedingungen folgt:

$x = 0$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \Psi_I = \lim_{x \rightarrow 0} \Psi_{II}$$

$$0 = \lim_{x \rightarrow 0} (A \sin \theta + B \cos \theta) \rightarrow B = 0 \rightarrow \Psi_{II} = A \sin \theta$$

$x = L$

$$\lim_{x \rightarrow L} \Psi_{III} = \lim_{x \rightarrow L} \Psi_{II}$$

$$0 = \Psi_{II} \rightarrow \sin \theta = 0$$

Daraus folgt für Ψ_{II}

$$\Psi_{II} = A \sin \left(\frac{n\pi}{L} x \right)$$

Normierung:

$$\int_0^L \Psi_{II}^* \Psi_{II} dx = 1 = A^2 \int_0^L \sin^2 \left(\frac{n\pi}{L} x \right) dx$$

Mit $\sin^2 a = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos 2a$ folgt:

$$\begin{aligned} 1 &= A^2 \frac{1}{2} \int_0^L dx - A^2 \frac{1}{2} \int_0^L \cos \left(\frac{2n\pi}{L} x \right) dx \\ 1 &= A^2 \frac{1}{2} [x]_0^L - A^2 \frac{1}{2} \left[\frac{L}{2n\pi} \sin \left(\frac{2n\pi}{L} x \right) \right]_0^L = \frac{1}{2} A^2 L \end{aligned}$$

$$\rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$$\rightarrow \Psi_{II} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

Für $n = 0$ ist $|\Psi_n|^2 = 0$

Dies ist ein Widerspruch, da sich das Teilchen im Bereich II aufhalten muss, daher ist der Wert $n = 0$ verboten!

Für die Energieniveaus erhält man:

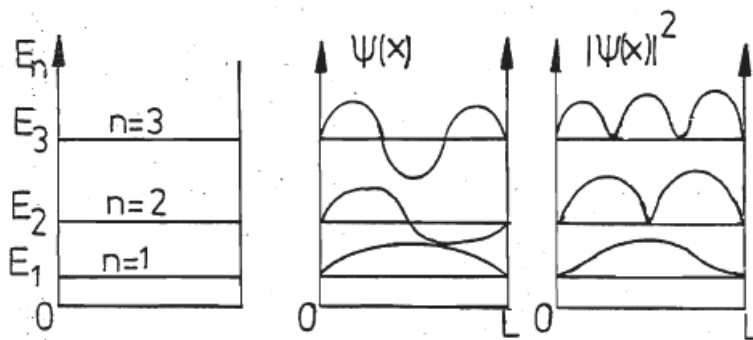
$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} ; n = 1, 2, 3 \dots$$

Der Zustand mit der niedrigsten Energie $n = 1$ besitzt eine endliche Energie, $E_1 \neq 0$

(Nullpunktsenergie, nicht klassisch interpretierbar)

Zusammenfassung der Ergebnisse:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} ; \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) ; n = 1, 2, 3 \dots$$



Die Wahrscheinlichkeitsdichte im Bereich a-b ist für verschiedene Zustände unterschiedlich. (Widerspruch zur klassischen Vorstellung).

Korrespondenzprinzip:

Für große Quantenzahlen nähert sich das System dem klassischen Verhalten an. Die klassische Mechanik ist demnach ein Grenzfall der Quantenmechanik.

2.4 Orthogonalität und Normierung / Orthonormierung

a) Normierung

Das zweite Postulat schreibt vor, dass das Teilchen sich irgendwo im System befinden muss. (Siehe hierfür 2.2) Daher muss die Zustandsfunktion normiert sein, damit sie einen Sinn ergibt.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x)\Psi(x) dx = 1$$

b) Orthogonalität

Zwei Größen wie z.B. Vektoren oder Funktionen sind zu einander orthogonal, wenn eine durch die andere nicht darstellbar ist, z.B. die Achsen x , y , z im kartesischen Koordinatensystem.

So wie man einen n -dimensionalen abstrakten Vektorraum mit n orthogonalen Vektoren aufbauen kann, kann genauso ein n -dimensionaler abstrakter Funktionenraum aus n orthogonalen Funktionen aufgebaut werden.

(vergleiche hierzu lineare Unabhängigkeit \leftrightarrow Orthogonalität)

c) Orthonormierung

Für orthonormierte Funktionen gilt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^*(x)\Psi_j(x)dx = \delta_{ij} \quad \text{mit} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{für } i \neq j \\ 1 & \text{für } i = j \end{cases}$$

$\Psi_i(x)$: Wellenfunktion für den i -ten Zustand

δ_{ij} : Kronecker-Delta

Die Funktion ist sowohl normiert als auch orthogonal, Eigenfunktionen für nicht entartete Zustände zu einem hermiteschen Operator sind immer orthogonal zueinander. Bei entarteten Zuständen führen erst Linearkombinationen zu orthogonalen Eigenfunktionen (siehe Schmidt-Orthogonalisierung).

2.5 Eigenfunktionen

Die im vierten Postulat vorgestellte Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

ist eine spezielle Eigenwertgleichung für die Observable Energie mit Energieoperator \hat{H} (Hamilton-Operator). Ψ_n sind die Eigenfunktionen, die zu den Energieeigenwerten E_n führen. Im allgemeinen gilt für jede physikalische Observable O eine Eigenwertgleichung:

$$\hat{O}\phi_n = o_n\phi_n$$

\hat{O} : Operator für die Observable O

ϕ_n : Eigenfunktionen

o_n : Eigenwerte für die Observable O

Mit Hilfe des dritten Postulats stellt man den Operator \hat{O} für die Observable O auf und formuliert dann die Eigenwertgleichung. Die Berechnung der Eigenfunktionen ϕ_n unter Berücksichtigung der Randbedingungen führt automatisch zu den Eigenwerten o_n . Beispiele für O sind Impuls, Dipolmoment, Energie und andere.

2.6 Erwartungswerte

Das 5. Postulat besagt, dass für eine Observable O der Erwartungswert sich aus der Zustandsfunktion $\Psi(x, t)$ durch:

$$\langle O \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \hat{O} \Psi(x, t) dx$$

ergibt, und für den stationären Fall gilt:

$$\Psi(x, t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \Psi(x)$$

$$e^{-i\frac{Et}{\hbar}} = \phi(t)$$

$$\langle O \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) \hat{O} \Psi(x) dx$$

$\phi(t)$: Phasenfaktor

Der Erwartungswert ist der quantenmechanische Mittelwert. Zum Beispiel stellte man sich N Teilchen in N Kästen im gleichen Zustand $\Psi_x(x)$ mit

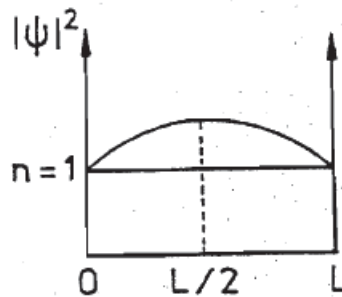
$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

L : Länge des Kastens

vor. In jedem der Kästen wird der Ort des Teilchens zur selben Zeit gemessen. Wenn man alle Messwerte x_i summiert und durch N dividiert, ergibt sich der Mittelwert \bar{X} . Das 5. Postulat fordert, dass \bar{X} gleich $\langle x_n \rangle$ ist:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = \langle x_n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^*(x) \hat{x} \Psi_n(x) dx$$

Die Berechnung von $\langle x \rangle$ für den niedrigsten Zustand $n = 1$ des Teilchens im eindimensionalen Kasten:



$$\langle x \rangle = \int_{x=0}^{x=L} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) \hat{x} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) dx$$

$$\rightarrow \langle x \rangle = \frac{2}{L} \int_{x=0}^{x=L} x \sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) dx \quad \left[\sin^2 t = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos 2t \right]$$

$$\rightarrow \langle x \rangle = \frac{2}{L} \int_{x=0}^{x=L} \frac{x}{2} dx - \frac{2}{L} \int_{x=0}^{x=L} \frac{x}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right) dx$$

und mit

$$\int x \cos ax dx = \frac{1}{a^2} \cos ax + \frac{1}{a} \sin ax$$

kann das Integral berechnet werden:

$$\langle x \rangle = \frac{2}{L} \left[\frac{x^2}{4} \right]_{x=0}^{x=L} - \frac{1}{L} \left[\frac{L^2}{4\pi^2} \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right) + \frac{L}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) \right]_{x=0}^{x=L}$$

$$\langle x \rangle = \left(\frac{L^2}{2L} - 0 \right) - \frac{1}{L} \left(\frac{L^2}{4\pi^2} + 0 - \frac{L^2}{4\pi^2} \right) = \frac{L}{2}$$

Als Mittelwert unendlich vieler Messungen ergibt sich für den Zustand $n = 1$ also

$$\langle X \rangle = \frac{L}{2}$$

was angesichts von $|\Psi|^2$ sehr vernünftig ist.

Dirac-Notation:

In der Quantenmechanik benutzt man für die Darstellung der Integrale günstigerweise die Dirac-Schreibweise (sogenannte Bra-Ket-Notation):

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^*(x) \Psi_j(x) dx$$

$$\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^*(x) \hat{H} \Psi_j(x) dx = H_{ij}$$

H_{ij} : Matricelemente

Dabei ist die erste Funktion immer komplex-konjugiert zu nehmen.

2.7 Teilchen im dreidimensionalen Kasten

Da das Modell des Teilchens im eindimensionalen Kasten nicht realistisch ist, ist die Erweiterung des Modells auf drei Dimensionen notwendig. Dafür muss die Schrödingergleichung auf drei Dimensionen erweitert werden.

a) Schrödingergleichung für das Teilchen im dreidimensionalen Kasten

Für ein Teilchen mit den Koordinaten $q = (x, y, z)$ und Impuls $p_q = p_q(p_x, p_y, p_z)$ lautet der Impulsoperator:

$$\hat{p}_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$$

Einsetzen in den Hamilton-Operator führt zu

$$\hat{H} = \hat{T}(q) + \hat{V}(q)$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + V(x, y, z)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z)$$

und mit

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

erhält man

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x, y, z)$$

Die Schrödingergleichung lautet dann:

$$\hat{H} \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(x, y, z) + \hat{V} \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

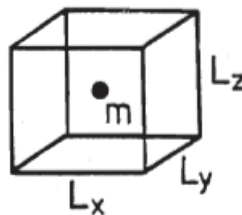
b) Lösung der Schrödingergleichung für das Teilchen im dreidimensionalen Kasten

Der Kasten sei ein Würfel mit der Kantenlänge L , wobei

$$V(x, y, z) = 0 \text{ für } 0 \leq \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \leq L$$

$V(x, y, z) = \infty$ außerhalb des Kastens

$$\Psi(x, y, z) \begin{cases} \neq 0 \text{ im Kasten} \\ = 0 \text{ außerhalb des Kastens} \end{cases}$$



m : Masse des Teilchens

Die Schrödingergleichung lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

Man verwendet zur Lösung einen Produktansatz (mathematische Vereinfachung des Problems), dieser ist physikalisch richtig im feldfreien Raum, d.h. wenn x, y, z gleichberechtigt sind:

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x)\Psi(y)\Psi(z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} \Psi(y)\Psi(z) + \Psi(x) \frac{\partial^2 \Psi(y)}{\partial y^2} \Psi(z) + \Psi(x)\Psi(y) \frac{\partial^2 \Psi(z)}{\partial z^2} \right] = E \Psi(x)\Psi(y)\Psi(z)$$

Teilt man diese Gleichung durch $\Psi(x)\Psi(y)\Psi(z)$, erhält man

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{\Psi(x)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) + \frac{1}{\Psi(y)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi(y) + \frac{1}{\Psi(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi(z) \right] = E$$

E ist eine konstante Energie, d.h. beim Variieren von x, y, z muss jeder Summand gleich einer Konstanten sein, d.h. sie entsprechen den Energiewerten E_x, E_y, E_z in x, y, z Richtung. Sie sind unabhängig von einander, daher kann diese Gleichung in drei voneinander unabhängige Gleichungen separiert werden. Die Gleichungen und die dazu gehörigen Zustandsfunktionen und Eigenwerte lauten:

$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} \right) = E_x \Psi(x)$	$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right)$	$E_x = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8mL_x^2}$
$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(y)}{\partial y^2} \right) = E_y \Psi(y)$	$\Psi(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right)$	$E_y = \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mL_y^2}$
$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(z)}{\partial z^2} \right) = E_z \Psi(z)$	$\Psi(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin\left(\frac{n_z \pi}{L_z} z\right)$	$E_z = \frac{n_z^2 \hbar^2}{8mL_z^2}$

Diese Gleichungen sind jeweils analog zum eindimensionalen Problem, so dass die Lösungen für Energie und Eigenfunktionen von dort übernommen werden können. Für die gesamte Wellenfunktion gilt so:

$$\Psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right)$$

Für die Gesamtenergie gilt:

$$E_{Ges} = E_x + E_y + E_z = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{\hbar^2}{8mL^2}$$

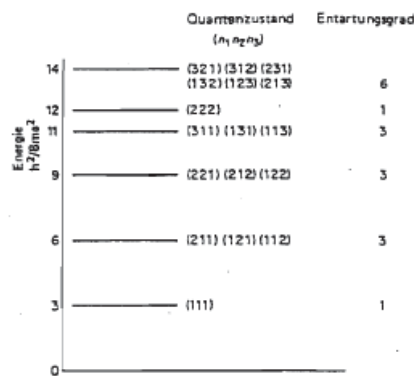
mit

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

n_i : Quantenzahl

Man erhält in der Lösung immer genau so viele Quantenzahlen, wie das System Freiheitsgrade besitzt, in diesem Fall drei: n_x, n_y, n_z . Da es sich hier ferner um einen Würfel handelt ($L_x = L_y = L_z = L$) handelt, tritt Entartung auf. So gibt es mehrere Eigenfunktionen zum gleichem Eigenwert.

Die ersten Energieniveaus des Würfels:



c) Entartung

Aus dem Energie-Schema sieht man, daß zum Beispiel der Zustand (2,1,1) dreifach entartet ist. Es existieren also drei Eigenfunktionen $\Psi_{2,1,1}$, $\Psi_{1,2,1}$ und $\Psi_{1,1,2}$ zum gleichen Energiewert $E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2}$.

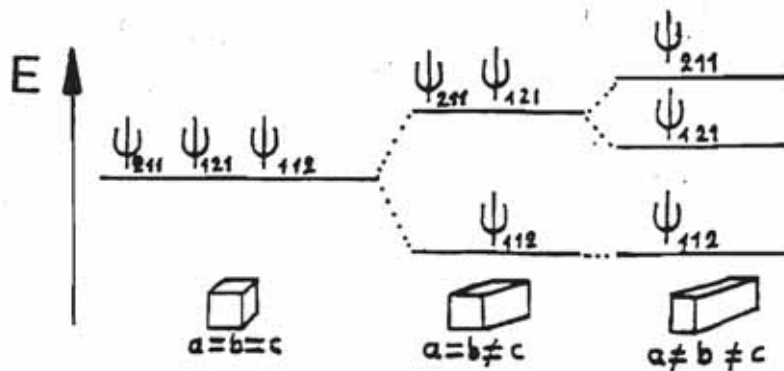
d) Aufhebung der Entartung

i) Wenn die Längen des Würfels verändert werden, spalten die entarteten Energieniveaus auf, so dass die Entartung aufgehoben wird.

Wenn $L_x = L_y < L_z$ ergibt sich mit

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \frac{h^2}{8m}$$

eine Absenkung für $E_{1,1,2}$ aber eine Anhebung für $E_{2,1,1}$ und $E_{1,2,1}$. Ferner erhält man für $L_x \neq L_y \neq L_z$ drei verschiedene Energieniveaus. Die Symmetrie des Kastens beeinflusst also die Lage der Energieniveaus. Durch Deformation des Würfels wird die Entartung aufgehoben.



ii) Aufhebung der Entartung bei Metallionen als Zentralatom bei anorganischen Komplexen

Anorganische Komplexe entstehen durch die bindende Wechselwirkung von Liganden mit einem Zentralatom. Dabei wird die Kugelsymmetrie des Elektronensystems und des Zentralatoms gestört. Das wiederum führt zur Aufhebung der Entartung, z.B. die 3d-Niveaus des freien Fe^{3+} -Ions sind fünffach entartet, aber im oktaedrischen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Komplex ist die Entartung folgendermaßen aufgehoben. (Siehe Kristallfeldtheorie)



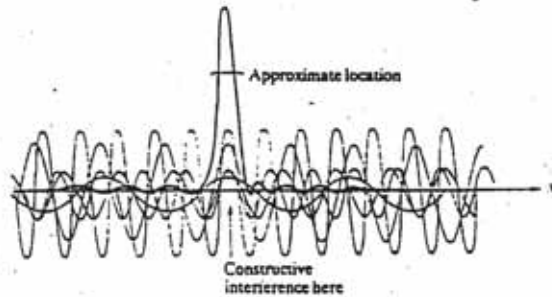
Exkurs: Ergänzende Vorstellung zur Unschärferelation.

Die Heisenberg'sche Unschärferelation lautet:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Da Teilchen Wellencharakter haben, kann man Δx mit Hilfe der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\Psi^* \Psi$ darstellen. Diese Funktion kann durch Überlagerung von

mehreren Wellen unterschiedlicher Wellenlänge λ_i dargestellt werden. (Sinus- und Cosinus-Funktionen mit Maximum der Amplitude bei L)



$$f(x) = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cos mx + \sum_{n=0}^{\infty} B_n \sin nx$$

$$m = k_m = \frac{2\pi}{\lambda_m}$$

$$n = k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n}$$

Je genauer die Ortsangabe ist, also je kleiner Δx , desto mehr Wellen mit unterschiedlicher Wellenlänge λ_i müssen überlagert werden. Da nach De Broglie $\lambda = \frac{h}{p}$ gilt, kann man schreiben $p_{n,m} = \frac{h}{\lambda_{m,n}}$. Demzufolge gibt es eine große Impulsunschärfe:

$\Delta p = 0$; $\lambda = \text{const.}$ (nur eine Wellenlänge); $\Delta x = \infty$

$\Delta x = 0$; unendlich viele Wellenlängen; $\Delta p = \infty$ (d.h. $\Psi^* \Psi$ entspricht einer Dirac-Deltafunktion)

3 Einfache, vollständig lösbare quantenmechanische Systeme

Durch eine geeignete Transformation der Variablen lassen sich einige Probleme, die nach genauen Lösungen der Schrödingergleichung verlangen, auf eine einfache mathematische Probleme reduzieren. Diese Probleme sind: Der harmonische Oszillator, der starre Rotator, das Wasserstoffatom und das Wasserstoffmolekülion H_2^+

3.1 Der harmonische Oszillator

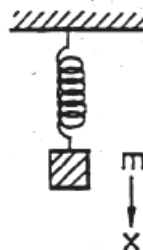
Der eindimensionale harmonische Oszillator ist das einfachste Modell für ein schwingendes zweiatomiges Molekül.

a) Die klassische Betrachtung des Modells

Hierbei stelle man sich eine schwingende Feder vor. Die Feder ist an einem Ende fixiert und am anderen Ende hängt die Masse m , die durch eine äußere Auslenkung zu Schwingungen angeregt werden kann. Dabei soll die Feder das Hooksche Gesetz erfüllen

$$F = -kx$$

F : Rückstellkraft
 k : Kraftkonstante
 x : Auslenkung



Für die Bewegungsgleichung gilt das zweite Newtonsche Gesetz:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

$$x = f(t)$$

Diese Differentialgleichung kann durch folgenden Ansatz gelöst werden:

$$x(t) = A \sin \omega t$$

A : Amplitude ω : Kreisfrequenz $\left[\frac{2\pi}{s}\right]$

Durch Einsetzen dieser Gleichung in der Differentialgleichung erhält man für die Kreisfrequenz ω :

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

ν : Schwingfrequenz $\left[\frac{1}{s}\right]$

ω stellt die Eigenfrequenz des Systems dar und hängt nur von k und m ab. Man kann für den Impuls schreiben:

$$p(t) = m \frac{dx}{dt} = m \omega A \cos \omega t$$

und für die potenzielle Energie gilt:



$$F(x) = -\frac{dV}{dx} \rightarrow \frac{dV}{dx} = kx \rightarrow V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

Die potenzielle Energie kann durch eine parabelförmige Kurve dargestellt werden. Damit gilt für die Gesamtenergie:

$$E_{Ges} = \frac{p^2}{2m} + V(x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

Einsetzen für $p^2(t)$, $x^2(t)$ und mit $\sin^2 x + \cos^2 x = 1$ ergibt die Gleichung:

$$E_{Ges} = \frac{1}{2}kx^2$$

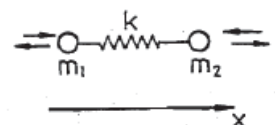
Bei der maximalen Auslenkung ($A = x$) ist nur noch potentielle Energie vorhanden. Wesentlich ist noch, dass das System eine Eigenfrequenz $\nu = f(k, m)$ besitzt, die unabhängig von der Energie, und somit unabhängig von der Auslenkung A ist. Um die Eigenfrequenz des Systems zu verändern, muss man also entweder die Federkonstante oder die Masse verändern.

b) Quantenmechanische Behandlung des harmonischen Oszillators

Hier stellt man sich zwei Massen m_1 und m_2 vor, die durch eine Feder mit der Federkonstante k verbunden sind. (Vergleiche: Zweiatomige Moleküle wie HCl , N_2 , NO , ...). Um die Energiewerte des Systems zu erhalten, muss als erstes der Hamilton-Operator des Systems aufgestellt werden. Die Energie ergibt sich klassisch zu:

$$E_{Ges} = E_{Kin} + E_{Pot} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

Mit den Vorschriften zur Bildung des zugehörigen Energieoperators (Hamilton-Operator) erhält man:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2$$


The diagram shows two masses, m_1 and m_2 , represented as circles. They are connected by a spring with a spring constant k . A horizontal coordinate system x is shown below the masses, with an arrow pointing to the right.

Damit gilt für die Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) + \frac{1}{2}kx^2 \Psi(x) = E\Psi(x)$$

Unter der Randbedingung

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \Psi(x) = 0$$

erhält man aus dieser Gleichung die Energiewerte des Systems:

$$E_v = \left(\frac{1}{2} + v\right) \hbar\omega = \left(\frac{1}{2} + v\right) h\nu$$

$$v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

v : Quantenzahl

$$\text{mit } \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi\nu$$

wobei für die Eigenfunktionen des Systems gilt (für genaue Herleitung siehe Quantum Chemistry, Ira N. Levine, 1983, S. 58)

$$\Psi_v(x) = N_v H_v(x) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$$

mit $\alpha = \frac{m\omega}{\hbar}$

$$N_v = \left[\frac{\sqrt{\alpha}}{2^v v! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

N_v : Normierungsfaktor

$H_v(x)$: Hermitesche Polynome

Hermitesche Polynome sind mathematisch tabellierte Funktionen, die folgendermaßen aussehen:

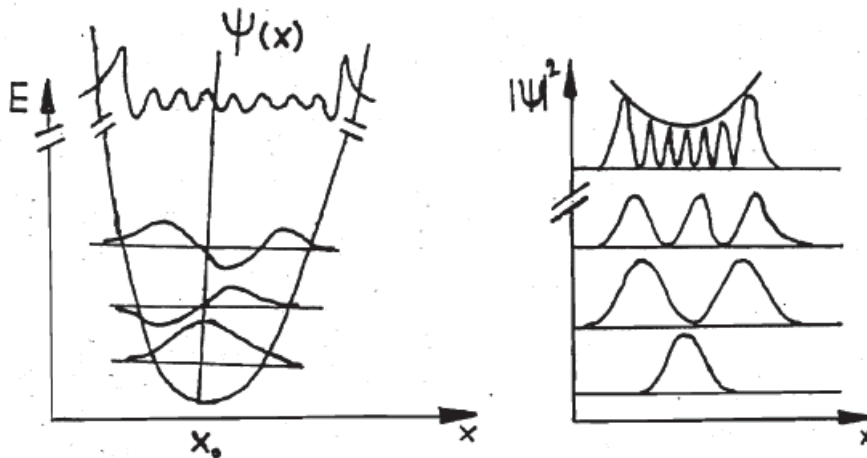
$$H_0(x) = 1$$

$$H_1(x) = 2\alpha x$$

$$H_2(x) = 4(\alpha x)^2 - 2$$

$$H_3(x) = 8(\alpha x)^3 - 12\alpha x$$

Die graphische Darstellung:



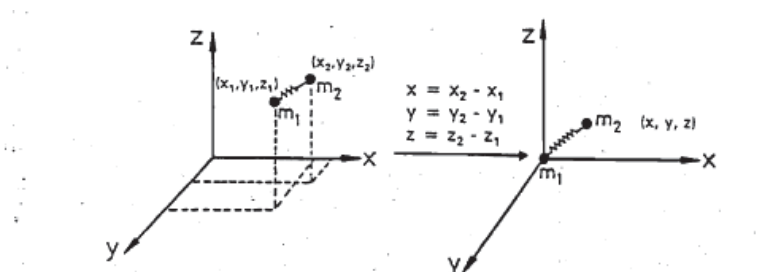
Unterschiede zum klassischen Fall:

- Die erhaltene Energiewerte sind gequantelt, so sind nur ganz bestimmte Amplituden der Auslenkung erlaubt. Die Eigenfrequenz des Systems ist bereits im klassischen Fall durch $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ gegeben, jedoch sind beliebige Amplituden und damit beliebige Energiewerte erlaubt (siehe Potentialkurve).

- Der tiefste Energiezustand des Systems enthält eine Restenergie, die Nullpunktsenergie: $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega = \frac{1}{2} h \nu$. Damit ist der Heisenbergsche Unschärferelation genüge getan, da sonst der Ort des Teilchens und seine Energie (\rightarrow Impuls) exakt bekannt wären.
- Die Wellenfunktion $\Psi(x)$ und damit auch $|\Psi(x)|^2$ erstrecken sich über den klassischen Aufenthaltsbereich hinaus. Dieses Phänomen kann mit Hilfe des Tunneleffekts gedeutet werden.
- Für hohe Quantenzahlen wird die Amplitude von $\Psi(x)$ nach außen hin größer, was der klassischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit entspricht, das Korrespondenzprinzip ist also erfüllt.
- Die Zahl der Knotenebenen in der Wellenfunktion $\Psi_v(x)$ entspricht der Quantenzahl v

c) Exkurs: Einführung der reduzierte Masse

Um mathematisch einfacher rechnen zu können, muß das Zweiteilchensystem zu einem Einteilchensystem reduziert werden. Daher transformiert man das Koordinatensystem in ein neues Koordinatensystem (Schwerpunktkoordinaten), in dem m_1 willkürlich im Ursprung liegt:



Damit kann das Molekül als ein fiktives Teilchen mit den Schwerpunktkoordinaten x, y, z und Masse μ betrachtet werden, das gegen eine Wand schwingt:

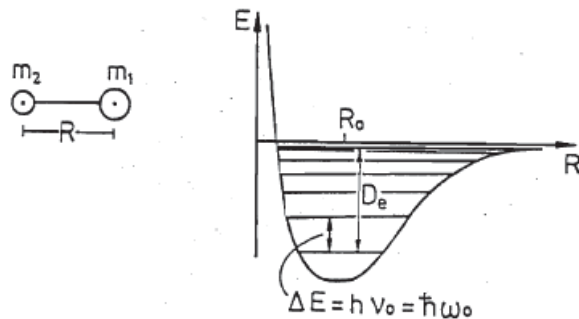


Dabei ist μ die reduzierte Masse:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

d) Ausblick auf den anharmonischen Oszillator

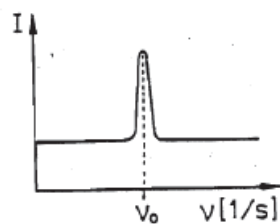
Das Modell des harmonischen Oszillators basiert auf der Näherung, dass die Feder nicht überdehnt wird, was für den Fall des Moleküls nicht zutrifft. Wie man aus der Chemie (chemische Reaktionen) weiß, können Moleküle dissoziieren. Dieses Problem wird durch Einführung des anharmonischen Oszillators gelöst (siehe dort.):



R_0 : Gleichgewichtsabstand

D_0 : Dissoziationsenergie

Durch spektroskopische Methoden kann man ΔE von verschiedenen Verbindungen erhalten, Spektrum:



Durch Einsetzen dieser Energiewerte in

$$\Delta E = h\nu_0 = 2\pi h \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

kann die Kraftkonstante für die Verbindungen errechnet werden. Die Kraftkonstante ist ein Maß für die Stärke der Bindung. Damit hat man eine Größe, mit der man verschiedene

Bindungen vergleichen kann. Durch weitere Messungen (Oberschwingungen) kann auch die Dissoziationsenergie D_0 aus spektroskopischen Schwingungsdaten errechnet werden. (Siehe Spektroskopie)

1. Exkurs: Rechnen mit Operatoren

Rechenregeln:

a) Summe:

Für zwei Operatoren \hat{A}, \hat{B} und die Funktion $f(x)$ gilt:

$$(\hat{A} + \hat{B})f(x) = \hat{A}f(x) + \hat{B}f(x)$$

Beispiel:

$$\left(\frac{d}{dx} + \hat{3}\right)e^{2x} = 2e^{2x} + 3e^{2x} = 5e^{2x}$$

b) Produkt

Für das Produkt zweier Operatoren \hat{A}, \hat{B} gilt:

$$(\hat{A}\hat{B})f(x) = \hat{A}[\hat{B}f(x)]$$

Diese Regel findet bei Kommutatoren Anwendung.

1. Beispiel:

$$\left(\frac{d}{dx} \hat{3}\right)e^{2x} = 6e^{2x}$$

und

$$\left(\hat{3} \frac{d}{dx}\right)e^{2x} = 6e^{2x}$$

D.h. sie kommutieren: $\left[\frac{d}{dx}, \hat{3}\right] = 0$

2. Beispiel:

$$\left(\frac{d}{dx} \hat{x}\right)e^{2x} = \frac{d}{dx}xe^{2x} = e^{2x} + 2xe^{2x}$$

$$\left(\hat{x} \frac{d}{dx}\right)e^{2x} = x \frac{d}{dx}e^{2x} = 2xe^{2x}$$

D. h. sie kommutieren nicht: $\left[\frac{d}{dx}, \hat{x}\right] \neq 0$

Vergleiche hierzu die nicht gleichzeitige Bestimmbarkeit von Ort und Impuls, Unschärferelation

c) Assoziativgesetz:

Für drei Operatoren \hat{A} , \hat{B} und \hat{C} gilt:

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C})f(x) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}f(x)$$

d) Linearer Operator

Ein Operator \hat{A} ist linear, wenn für irgend ein Paar von Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ die folgende Beziehung gilt:

$$\hat{A}[f(x) + g(x)] = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x)$$

$\frac{d^2}{dx^2}$ ist ein linearer Operator, aber $\sqrt{\hat{x}}$ und \hat{x}^2 sind nicht linear. Alle quantenmechanischen Operatoren für physikalische Observablen sind linear.

e) Distributivgesetz:

Aus Punkt d) folgt:

$$(\hat{A} + \hat{B})\hat{C} = \hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{C}$$

f) Hermitescher Operator

Hermitesche Operatoren führen zu reellen Eigenwerten. Da nur reelle Werte messbar sind, muss ein Operator für eine physikalische Observable hermitisch sein:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi (\hat{A} \Psi)^* d\tau$$

Ψ : Eigenfunktionen hermitescher Operatoren

2. Exkurs: Kommutatoren

Es seien \hat{A} , \hat{B} zwei hermitesche Operatoren. Dann gilt für den Kommutator $[\hat{A}, \hat{B}]$:

$$[\hat{A}, \hat{B}] \stackrel{def.}{=} \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

Satz: Ist der Kommutator für zwei hermitesche Operatoren $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, d. h. kommutieren zwei Operatoren \hat{A} und \hat{B} , dann besitzen sie einen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen, d. h. $\hat{A}\phi_n = a_n\phi_n$ und $\hat{B}\phi_n = b_n\phi_n$, also ist ϕ_n sowohl eine Eigenfunktion zum Operator \hat{A} als auch zum Operator \hat{B} .

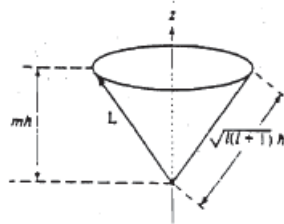
Damit sind auch die Eigenwerte a_n und b_n gleichzeitig messbar, weil sich das System gleichzeitig im Zustand ϕ_n befinden kann. Für die Komponenten des Drehimpulses $\widehat{L}_x, \widehat{L}_y, \widehat{L}_z$ gelten (Beweis siehe Quantum Chemistry, I. N. Levine, 1983, S.80):

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = i\hbar\widehat{L}_z \quad [\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] = i\hbar\widehat{L}_x \quad [\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] = i\hbar\widehat{L}_y$$

d. h. zwei Komponenten des Drehimpulses können nicht gleichzeitig gemessen und damit festgelegt werden. Dagegen kommutieren sie mit \widehat{L}^2

$$[\widehat{L}^2, L_y] = 0 \quad [\widehat{L}^2, L_z] = 0 \quad [\widehat{L}^2, L_x] = 0$$

Daraus folgt, dass nur der Betrag $L^2 = |\vec{L}|^2$ und eine Komponente des Drehimpulses gleichzeitig messbar sind, d. h. \vec{L} liegt irgendwo auf dem Kegelmantel (Keine Präzession, sondern Unschärfe bezüglich \vec{L} und Ort bzw. Richtung):



\widehat{L}^2 und \widehat{L}_z kommutieren mit dem Hamilton-Operator:

$$[\widehat{L}^2, \widehat{H}] = 0$$

$[\widehat{L}_i, \widehat{H}] = 0$ mit $\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V}$ und $i = x, y, z$

(Beweis siehe Quantum Chemistry, I.N. Levine, 1983, S.101)

3.2 Rotation

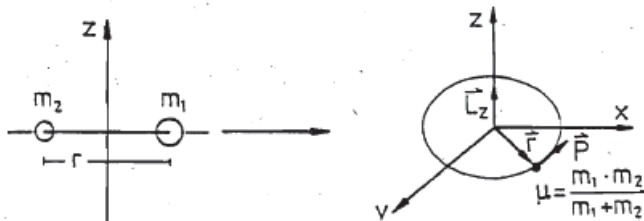
3.2.1 Raumstarrer Rotator

Man betrachte die Massen m_1 und m_2 , die im festen Abstand r voneinander um die feste Achse z rotieren. Für diesen Rotator gilt somit:

a) $r = \text{const.}$ -> starrer Rotator

b) Rotation nur in xy -Ebene -> raumfest --> raumstarrer Rotator

Dieses Modell heißt raumstarrer Rotator. Um dieses Zweiteilchensystem in ein Einteilchensystem zu transformieren, führt man wieder eine Koordinatentransformation durch:



und betrachtet die Kreisbewegung eines fiktiven Teilchens mit Masse μ . Nach der klassischen Mechanik gilt für den Drehimpuls \vec{L} dieses Teilchens:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

Die Gesamtenergie des Teilchens berechnet sich aus:

$$E_{Ges} = E_{Kin} + E_{Pot} = \frac{p^2}{2\mu} + 0$$

Mit dem Drehimpuls ausgedrückt erhält man:

$$E_{Ges} = \frac{L_z^2}{2I}$$

$$I = \mu r^2$$

I : Trägheitsmoment.

Für die quantenmechanische Behandlung muss zuerst der Hamilton-Operator \hat{H} des Systems konstruiert werden. Da der Hamilton-Operator und der Drehimpuls-Operator \hat{L}

kommutieren ($[\hat{H}, \hat{L}] = 0$), wird günstiger Weise der Drehimpulsoperator errechnet. Es gilt für den Drehimpuls nach der klassischen Mechanik:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{bmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{bmatrix} = i(y p_z - z p_y) - j(x p_z - z p_x) - k(x p_y - y p_x)$$

Somit sind alle Komponenten von \vec{L} :

$$|\vec{L}_x| = L_x = y p_z - z p_y$$

$$|\vec{L}_y| = L_y = x p_z - z p_x$$

$$|\vec{L}_z| = L_z = x p_y - y p_x$$

Wenn man für p_i den quantenmechanischen Operator einsetzt

$$p_i \rightarrow \hat{p}_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial i}$$

erhält man die Komponenten des Drehimpuls:

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Um die Rechnung zu vereinfachen, geht man zu Polarkoordinaten über:

$$\hat{L}_z(x, y) \rightarrow \hat{L}_z(\phi)$$

Es gilt:

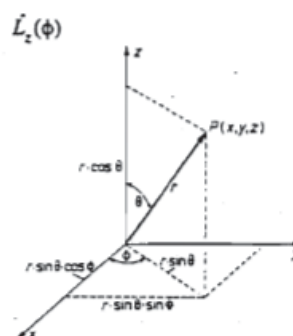
$$x = r \cos \theta \sin \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$\phi \in [0, 2\pi[$$

$$\theta \in [0, \pi]$$



Für die z-Komponente des Drehimpuls gilt:

$$L_z(\phi) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Jetzt kann der Hamilton-Operator einfach konstruiert werden:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\widehat{L_z}^2}{2I} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

und damit lautet die Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} = E\Phi(\phi)$$

Man kann den folgenden Ansatz für die Eigenfunktion (=Wellenfunktion) $\Phi(\phi)$ aufstellen:

$$\Phi(\phi) = A e^{ia\phi} \rightarrow \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} = (ia)^2 \Phi(\phi) = -a^2 \Phi(\phi)$$

Randbedingung: $\phi = 0 \rightarrow 2\pi$ (Kreisbewegung)

Für ϕ und $(\phi + 2\pi)$ müssen sich die selben Werte der Wellenfunktion Φ ergeben.

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$$

Durch Einsetzen erhält man:

$$A e^{ia\phi} = A e^{ia(\phi+2\pi)} = A e^{ia\phi} e^{ia2\pi}$$

$$1 = A e^{ia2\pi} \quad 1 = \cos 2a\pi + i \sin 2a\pi \quad a = m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Aus der Randbedingung folgt die Quantenzahl m und damit die Energiewerte für den raumstarrten Rotator:

$$E_m = \frac{m^2 \hbar^2}{2I} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Normierung der Wellenfunktion Φ_m ergibt den Normierungsfaktor A :

$$\int_0^{2\pi} A e^{-im\phi} A e^{+im\phi} d\phi = 1$$

$$\int_0^{2\pi} A^2 d\phi = A^2 \phi \Big|_0^{2\pi} = 2\pi A^2 = 1 \rightarrow A = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$$

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

Um von den komplexen Wellenfunktionen weg zu kommen, kombiniert man Φ_{+m} und Φ_{-m} linear zu Φ'_m , wobei man reelle Wellenfunktionen erhält.

$$\Phi'_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\Phi_{+m} + \Phi_{-m})$$

$$\Phi_{+m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{+im\phi}$$

$$\Phi_{-m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\phi}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} [\cos m\phi + i \sin m\phi]$$

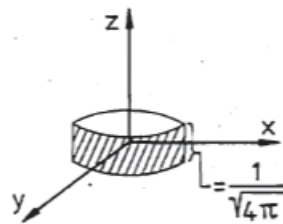
$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} [\cos m\phi - i \sin m\phi]$$

$$\rightarrow \Phi'_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} [\cos m\phi] = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} [\cos m\phi]$$

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

für $m = 0$

Φ_0 ist somit ein Band mit Höhe $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$



Da \hat{H} und \hat{L}_z kommutieren, können nun die Wellenfunktionen und die Eigenwerte des \hat{L}_z -Operators erhalten werden:

$$\hat{H}\Phi_m(\phi) = E_m \Phi_m(\phi)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_z^2}{2I}$$

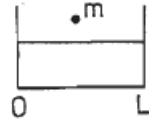
$$\frac{\hat{L}_z^2}{2I} \Phi_m(\phi) = \frac{m^2 \hbar^2}{2I} \Phi_m(\phi)$$

$$\hat{L}_z^2 \Phi_m(\phi) = m^2 \hbar^2 \Phi_m(\phi)$$

D. h. $\Phi_m(\phi)$ ist sowohl eine Eigenfunktion für \hat{H} als auch zu \hat{L}_z .

Die Eigenwerte des Betrags des \hat{L}_z -Operators sind damit $m\hbar$ wobei m die Werte $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ einnehmen kann (Quantisierung). Daraus folgt, dass der Betrag des Drehimpulses in Einheiten von \hbar quantisiert ist. (Längen-Quantisierung). Die Energiewerte des starren Rotators zeigen Analogie mit den Energiewerten des Teilchens im Kasten:

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$



$$E_m = \frac{m^2 \hbar^2}{2I}$$



Statt der Masse m hat man hier das Trägheitsmoment I , die Kastenlänge L fehlt bei dem Rotator, da es keine entsprechende Größe im Modell gibt. Die Herleitung der Energiewerte und ihre Quantelung ist in beiden Modellen analog.

3.2.2 Raumfreier starrer Rotator (Rotation in drei Dimensionen)

Beim raumfreien Rotator ist die Ebene der Rotation nicht festgelegt. Ansonsten geht man genau so vor wie bei dem raumstarrten Rotator:

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

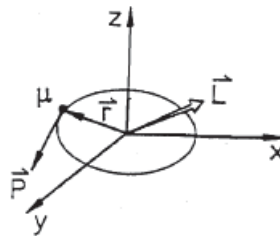
$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad \text{Drehimpuls}$$

$$(\vec{r} = \text{const.})$$

$$E_{\text{Pot}} = 0$$

$$E_{\text{Kin}} = \frac{p^2}{2m}$$

$$E_{\text{Kin}} = \frac{L^2}{2\mu r^2} = \frac{L^2}{2I}$$



D. h. E_{Kin} ist vom Gesamtimpuls L abhängig und nicht nur von L_z . Für die Komponenten des Drehimpuls-Operators in Polarkoordinaten gilt:

$$\widehat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \left[\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

$$\widehat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

$$\widehat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$\rightarrow \hat{L}^2 = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Die Schrödingergleichung des Systems lautet:

$$\hat{H}\psi(\theta, \phi) = E\psi(\theta, \phi)$$

Einsetzen von $\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$ ergibt:

$$\frac{\hat{L}^2}{2I} \psi(\theta, \phi) = E\psi(\theta, \phi)$$

Separiert man die Wellenfunktion $\psi(\theta, \phi)$ in zwei voneinander unabhängige Anteile $S(\theta)$ und $\Phi(\phi)$ (Produktansatz), so kann man die Schrödingergleichung lösen:

$$\psi(\theta, \phi) = S(\theta)\Phi(\phi)$$

$\Phi(\phi)$ ist vom vorhergehenden Fall bekannt:

$$\Phi_m = A e^{im\phi} \quad \text{mit } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Für $S(\theta)$ kann durch längere mathematische Rechnung gezeigt werden, dass die Legendre-Polynome eine Lösung des Problems sind (Einzelheiten siehe Quantum Chemistry, I. N. Levine, 1983, S. 79):

$$S_{l,m}(\theta) = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \theta)$$

mit $P_0^0 = 1, P_1^0 = \cos \theta, P_2^0 = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1), \dots$

und den Quantenzahlen:

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad |m_l| \leq l \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Man erkennt, dass das System zwei Freiheitsgrade der Bewegung besitzt, bzw. zwei Quantenzahlen l und m_l hat, d. h. das fiktive Teilchen mit der Masse μ rotiert auf einer Kugelschale mit Radius r . Die Wellenfunktion $\psi(\theta, \phi)$ wird auch Kugelfunktion genannt (spherical harmonics) $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$:

$$\psi(\theta, \phi) = Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

In folgender Tabelle sind einige dieser Funktionen für l und m_l aufgeführt:

l	m_l	$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$
0	0	$\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$
1	0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$
1	± 1	$\pm\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{3}{\pi}}(3\cos\theta - 1)$
2	± 1	$\pm\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	± 2	$\pm\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin^2\theta e^{\pm i\phi}$

Wenn man diese Funktionen in die Schrödingergleichung des Systems

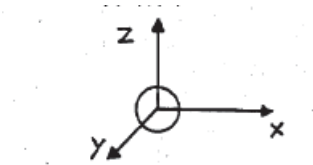
$$\hat{H}Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = E_l Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

einsetzt, erhält man für E_l :

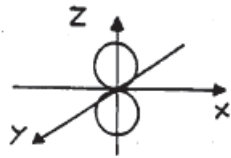
$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \quad \text{mit } l = 0, 1, 2, \dots \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Die Graphische Darstellung einiger $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ -Funktionen:

$Y(\theta, \phi)$ mit $l = 0$ und $m_l = 0$ ist eine Kugel mit Radius $r = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$. Dieser Funktion entspricht ein s-Orbital (siehe später H-Atom, winkelabhängiger Anteil $Y(\theta, \phi)$ der Wellenfunktion $\Psi(r, \theta, \phi)$).



Diese Funktion ist nicht ϕ -abhängig. Sie entspricht einem p_z -Orbital im Wasserstoffatom. Die p_y - und p_x -Orbitale werden durch Linearkombination von $Y_{1,+1}(\theta, \phi)$ und $Y_{1,-1}(\theta, \phi)$ erhalten (siehe H-Atom).



Die Eigenwerte zum Drehimpulsoperator \hat{L} können wieder durch die Kommutatoreigenschaft $[\hat{H}, \hat{L}] = 0$ errechnet werden (Vergleiche hierzu die Eigenwerte zu L_z):

$$\hat{H}Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad \hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

$$\frac{\hat{L}^2}{2I}Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

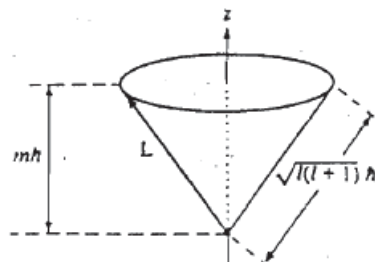
$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ ist auch eine Eigenfunktion von dem \hat{L}^2 -Operator. Der Betrag des Drehimpulses ist in Einheiten von \hbar quantisiert, d. h. seine Länge ist quantisiert. Damit ist auch die Winkelgeschwindigkeit der Rotation quantisiert. ($\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = I\vec{\omega}$). Für die Eigenwerte des \hat{L}_z -Operators gilt wegen der Kommutatoreigenschaft $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$:

$$\hat{L}_z Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

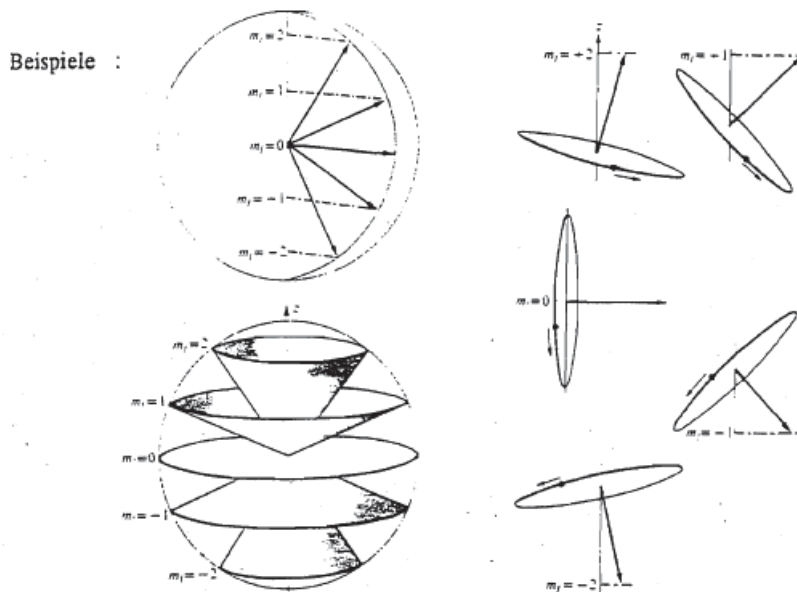
$$\rightarrow |\hat{L}_z| = L_z = m\hbar$$

Somit sind der Betrag von \vec{L} und seine \vec{L}_z -Komponente nicht gleichzeitig messbar, $[\hat{L}, \hat{L}_z] = 0$, d. h. nur über die Länge von \vec{L} , nicht aber über die Richtung von \vec{L} kann etwas gesagt werden. So liegt \vec{L} auf einem Kegelmantel:



Orientierungsquantelung des Rotators / Entartung:

Liegt eine Vorzugsrichtung z. B. durch ein elektrisches oder magnetisches Feld vor, so kommt es zur Orientierungsquantelung des Rotators. Wenn keine Vorzugsrichtung vorliegt ist jeder Zustand $(2l + 1)$ -fach entartet.



Zusammenfassung wichtiger Ergebnisse:

- Der Betrag L des Drehimpulses \vec{L} ist quantisiert:

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l: \text{Bahndrehimpulsquantenzahl}$$

- Der Betrag L_z des Drehimpulses in z-Richtung \vec{L}_z ist ebenfalls quantisiert

$$L_z = m\hbar \quad m: \text{Orientierungsquantenzahl} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

- Die Rotationsenergie $E = \frac{L^2}{2I}$ ist ebenfalls quantisiert

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

Die Rotationspektren können durch Einstrahlen im Mikrowellenbereich ($\lambda = 0,1\text{mm} - 1\text{mm}$) gemessen werden.

- Der Rotator besitzt keine Nullpunktsenergie

- Es gelten folgende Eigenwertgleichungen:

$$\hat{H}Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \frac{L^2}{2I}Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = E_l Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

$$\hat{L}Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = m_l \hbar Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

- Die Rotation ist bezüglich einer Vorzugsrichtung orientierungsquantisiert (d. h. keine freie Einstellung der Orientierung zu einer Vorzugsrichtung). Die Vorzugsrichtung kann z. B. durch das Einschalten eines elektrischen oder magnetischen Feldes entstehen, mit dem der Rotator wechselwirkt.

3.3 Wasserstoffatom und wasserstoffähnliche Atome (He⁺, Li²⁺)

Aus den spektroskopischen Untersuchungen der Linienspektren konnte man schließen, dass das H-Atom diskrete Energieniveaus besitzt. Die beobachteten Übergänge werden durch die Serienformel beschrieben:

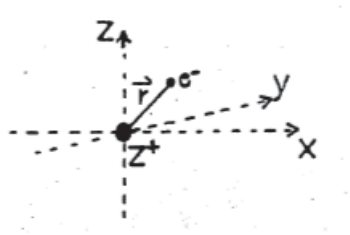
$$\Delta E = hcR_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Nachfolgend wird eine Theorie beschrieben, die die experimentellen Befunde auf der Basis der Quantenmechanik erklärt.

3.3.1 Hamilton Operator und Schrödingergleichung

Modell: Ein Elektron e^- befindet sich im Abstand r vom Z -fach positiv geladenen Kern und erfährt eine Coulombwechselwirkung. Die potenzielle Energie ist durch das Coulombpotential V_C gegeben:

$$V_C = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \qquad V_C \propto \frac{1}{r}$$



Die kinetische Energie des Elektrons lässt sich als 3-dimensionales Problem beschreiben:

$$E_{Kin} = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{p_x^2}{2m_e} + \frac{p_y^2}{2m_e} + \frac{p_z^2}{2m_e}$$

bzw. in Operatorschreibweise:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta$$

Die Reduzierte Masse μ

$$\mu = \frac{m_k m_e}{m_k + m_e} \quad \begin{array}{l} m_k: \text{Kernmasse} \\ m_e: \text{Elektronenmasse} \end{array}$$

vereinfacht sich in diesem Fall zu m_e , da $m_k > m_e$.

Die Behandlung des Systems in Polarkoordinaten bringt eine Vereinfachung mit sich, da es sich um ein kugelsymmetrisches Problem handelt. Die Umformung des Laplace-Operators lautet:

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\ \rightarrow \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2 \right] + V(r) \end{aligned}$$

Die Wellenfunktion wird in Polarkoordinaten transformiert:

$$\Psi(x, y, z) \rightarrow \Psi(r, \theta, \phi)$$

Somit lautet die Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(r, \theta, \phi) &= E\Psi(r, \theta, \phi) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2 \right] + V(r) \right] \Psi &= E\Psi \end{aligned}$$

Eine Separation der Wellenfunktion in Radial- und Winkelanteil ist möglich, da für folgende Kommutatoren gilt:

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$$

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$$

Die Operatoren \hat{H} und \hat{L}^2 besitzen simultane Eigenfunktionen.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{L}^2\Psi = l(l+1)\hbar^2\Psi$$

$$\hat{L}_z\Psi = m_l\hbar\Psi$$

Da \hat{H} nur auf r einwirkt und \hat{L}^2 nur auf θ und ϕ , kann ein Produktansatz gemacht werden:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) * Y_l^m(\theta, \phi)$$

$R(r)$: Radialanteil

Y_l^m : Winkelanteil, spherical harmonics vom raumfreien Rotator

3.3.2 Energieeigenwerte und Quantenzahlen

Als Randbedingung gilt

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi = 0$$

da $\Psi^* \Psi$ integrierbar und normierbar sein muss. Für die Energieniveaus erhält man:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0 \hbar^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 \hbar^2}{2m_e a^2}$$

$$\mu \approx m_e$$

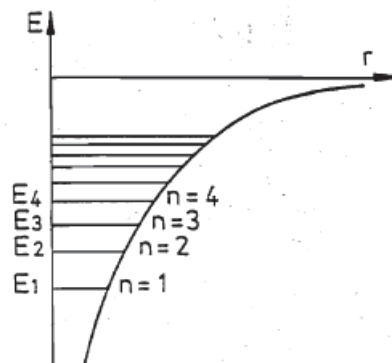
$$E_n = -\frac{1}{n^2} E_A$$

$$E_A = R_H hc = \frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0 \hbar^2}$$

a : Bohrscher Radius

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0,532 \text{ \AA}$$

R_H (berechnet) stimmt mit R_H (experimentell) überein.



Ergebnisse des Modells:

Die Energie E_n hängt nur von der Hauptquantenzahl n ab. Die Energieniveaus sind für einen bestimmten Wert n^2 -fach entartet. Unter Berücksichtigung des Spins, der aus der relativistischen Quantenmechanik abgeleitet werden kann (P. A. M. Dirac), resultiert eine $2n^2$ -fache Entartung der Niveaus.

Es resultieren folgende Quantenzahlen:

Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$

Nebenquantenzahl $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$; n Werte (Bahndrehimpulsquantenzahl)

Orientierungsquantenzahl $m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$; $2n + l$ Werte (Magnetische Quantenzahl)

3.3.3 Wellenfunktionen des H-Atoms

Definition:

Orbital = Einelektronenwellenfunktion

aus 3.3.1.:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) * Y_l^m(\theta, \phi)$$

Buchstabensymbole für l-Werte:

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

$$s, p, d, f, \dots$$

Die graphische Darstellung von $\Psi(r, \theta, \phi)$ müsste in einem 4-dimensionalen Raum erfolgen, da dies aber nicht möglich ist, hat man zur Veranschaulichung drei Darstellungsformen gewählt:

- Darstellung des Radialanteils $R(r)$
- Darstellung des Winkelanteils $Y(\theta, \phi)$
- Höhenliniendiagramm, das 90% von $\langle \Psi | \Psi \rangle$ wiedergibt

Die Wellenfunktionen sind für m_l verschieden von Null alle komplex. Aufgrund der Relation $e^{i\phi} + e^{-i\phi} = 2 \cos \phi$ (sin analog) können je zwei Wellenfunktionen mit $+m_l$ und $-m_l$ zu zwei reellen Funktionen kombiniert werden, z.B.:

$$\Psi_{2px} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{2p-1} + \Psi_{2p+1}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a}} \sin \theta \cos \phi$$

$$\Psi_{2px} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{5}{2}} x e^{-\frac{Zr}{2a}} \quad x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$\Psi_{2py} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (\Psi_{2p-1} + \Psi_{2p+1}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{5}{2}} y e^{-\frac{Zr}{2a}}$$

$$\Psi_{2pz} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{2a}\right)^{\frac{5}{2}} z e^{-\frac{Zr}{2a}}$$

Die linearkombinierten Wellenfunktionen sind noch Eigenfunktionen zu \hat{H} und \hat{L}^2 , aber nicht mehr zu \hat{L}_z

a) Darstellung des Radialanteils $R_{nl}(r)$:

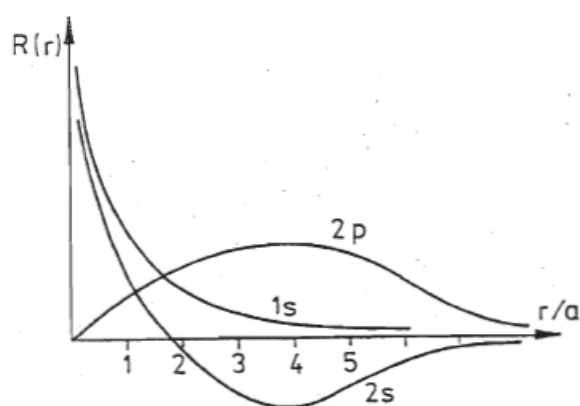
Die Darstellung von $R(r)$ gibt wenig Einsicht in die physikalischen Verhältnisse des Systems. Besser ist die Darstellung der Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Volumen $d\tau$ zu finden:

$$P = |\Psi|^2 d\tau = R(r)^2 |Y(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in einer Kugelschale zwischen r und dr zu finden beträgt ohne Einschränkung von θ und ϕ :

$$P = R(r)^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |Y(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi = R(r)^2 r^2 dr$$

Das Doppelintegral hat wegen der Normierungsbedingung den Wert 1.



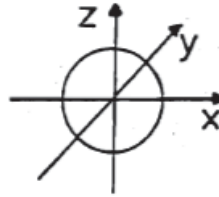
b) Darstellung des Winkelanteils $Y_{lm}(\theta, \phi)$

Hierbei wird r konstant gehalten (analog zum starren Rotator):

Beispiel: s-Orbital

$$Y = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

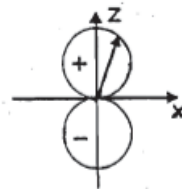
Kugel mit Radius $r = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$, θ und ϕ sind frei.



Beispiel: p-Orbital

$$Y_{10} = Y_{1z} = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta = c \cos \theta$$

$$\phi \in [0, 2\pi]$$



c) Darstellung von $\langle \Psi | \Psi \rangle = 0,9$:

Von den 4 Veränderlichen $\Psi = f(r, \theta, \phi)$ wird Ψ fest gewählt wobei $|\Psi|^2 = 0,9$ (90 %), d. h. es wird der Bereich angegeben, in dem die Wahrscheinlichkeitsdichte 90 % beträgt

Anmerkung zum H-Atom:

Warum ist das System stabil, wenn die potenzielle Energie des Elektrons im Kern maximal ist? Bei der Annäherung an den Kern nimmt das Elektron kinetische Energie auf und kann deshalb am Kernort nicht verweilen, sondern entfernt sich vom Kern unter Gewinn von potenzieller Energie. Es stellt sich so ein Gleichgewicht zwischen E_{Kin} und E_{Pot} ein (keine Kreisbewegung wie beim Bohrschen Modell, da das 1s-Elektron keinen Bahndrehimpuls besitzt).

3.4 Bahndrehimpuls des Elektrons

a) Bahndrehimpuls eines Elektrons im H-Atom

Je nach dem, in welchem Orbital sich das Elektron befindet (s,p,d,f,...), besitzt es einen entsprechenden Bahndrehimpuls ($l = 0,1,2,3, \dots$). Der Bahndrehimpuls eines Elektrons

wird mit dem Kleinbuchstaben l gekennzeichnet, wobei die selben Eigenwertgleichungen und Quantenbedingungen gelten:

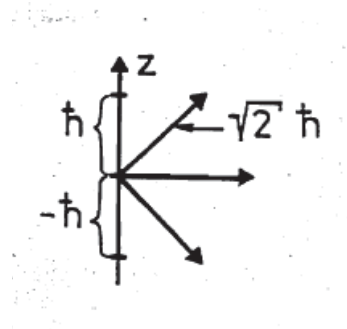
$$\hat{l}^2 \Psi_{nlm} = l(l+1) \hbar^2 \Psi_{nlm}$$

$$\hat{l}_z \Psi_{nlm} = m_l \hbar \Psi_{nlm}$$

da $[\hat{H}, \hat{l}^2] = [\hat{H}, \hat{l}_z^2] = 0$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$



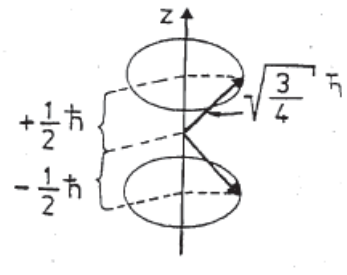
b) Spin des Elektrons:

Spektroskopischen Befund (wie z. B. Stern-Gerlach-Versuch, Zeeman Aufspaltung, Duplett der Na-D-Linie) zeigen, dass zur Charakterisierung des Elektrons die bisherigen Quantenzahlen nicht ausreichen, sondern dass das Elektron noch zusätzlich zwei Zustände besitzen muss, die als Spinzustände α und β bezeichnet werden. Diese Spinzustände ergeben sich aus der relativistischen Behandlung des Elektrons (Dirac 1928). Der Spinoperator s verhält sich analog zu l , d. h. die Eigenwerte für s^2 und s können gleichzeitig angegeben werden.

$$\hat{s}^2 \alpha = s(s+1) \hbar^2 \alpha \quad \hat{s}_z \alpha = +\frac{1}{2} \hbar \alpha$$

$$\hat{s}^2 \beta = s(s+1) \hbar^2 \beta \quad \hat{s}_z \beta = +\frac{1}{2} \hbar \beta$$

mit $s = \frac{1}{2}$ und $m_s = \pm \frac{1}{2}$



Wegen der Ähnlichkeit des Spinoperators und des Drehimpulsoperators hat man den Spin häufig als Eigenrotation des Elektrons gedeutet, dies ist aber strenggenommen nicht korrekt. Der Spin ergibt sich aus der relativistischen Behandlung des Elektrons. Für die beiden Spinfunktionen α und β können keine reellen Koordinaten angegeben werden. Die Gesamtwellenfunktion des H-Atoms lautet nun:

$$\Psi_{nlm_s} = R_{nl}(r) Y_{ml}(\theta, \phi) \begin{Bmatrix} \alpha \\ \beta \end{Bmatrix}$$

Jeder Zustand ist durch 4 Quantenzahlen charakterisiert: n, l, m_l, m_s

Da die Energie ohne äußeres Feld und ohne Berücksichtigung weiterer Wechselwirkungen (z.B. Spin-Bahn-Kopplung) nur von der Hauptquantenzahl n abhängt, ist die Entartung $2n^2$ -fach.

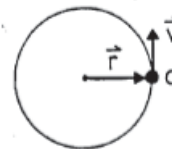
3.5 Magnetisches Moment des Elektrons, Eielektronen-Spin-Bahn-Kopplung, Zeeman-Effekt

a) magnetisches Moment und Bahndrehimpuls

klassisches Bild: Eine auf einer Kreisbahn bewegte Ladung stellt einen Strom I dar.

$$I = q \frac{v}{2\pi r}$$

r : Radius
 v : Geschwindigkeit
 A : Fläche
 q : Ladung



magnetisches Moment μ :

$$\mu = IA = -\frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{ev}{2} r$$

Die Vektorgleichung lautet:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{l} = \gamma_e \vec{l}$$

$$\vec{r} \times \vec{p} = \vec{l}$$

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{r} \times \vec{p}$$

γ_e : Gyromagnetisches Verhältnis

$$\gamma_e = -\frac{e}{2m_e}$$

Für den Betrag des magnetischen Momentes gilt:

$$|\vec{\mu}| = |\gamma| |\vec{l}| = |\gamma| \sqrt{l(l+1)} \hbar = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

$\mu_B = 0,27 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ Bohrsches Magneton



b) magnetisches Moment und Spin

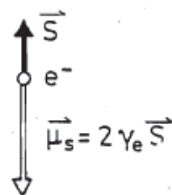
In Analogie zum Bahndrehimpuls ist auch mit dem Elektronenspin ein magnetisches Moment verknüpft. Die analoge Behandlung zum Bahndrehimpuls liefert aber das falsche Ergebnis:

$$\mu_s \neq -\frac{e}{2m_e} \vec{s}$$

Diese Gleichung muss um den Faktor $g_e = 2,023 \dots$ korrigiert werden (magnetomechanische Anomalie). Der Faktor g_e ergibt sich ebenfalls aus der relativistischen Behandlung des Systems. Die korrekte Gleichung lautet:

$$\mu_s = -g_e \frac{e}{2m_e} \vec{s} = g_e \gamma \vec{s}$$

$$|\vec{\mu}_s| = g_e \mu_B \sqrt{s(s+1)}$$



e) Wechselwirkung der magnetischen Momente, Spin-Bahn-Kopplung, Rousel-Sounders-Kopplung für ein Elektron

Der Bahndrehimpuls l und der Spin s koppeln durch ihre magnetischen Momente miteinander (vgl. zwei Stabmagnete). Sie sind nicht voneinander unabhängig. Die Kopplung von l und s kann durch Vektoraddition zum Gesamtdrehimpuls j dargestellt werden:

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

Der Gesamtdrehimpuls j ist wieder gequantelt:

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

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$$

j : Gesamtdrehimpulsquantenzahl

$$|\vec{j}_z| = m_j \hbar$$

$$m_j = j, j - 1, j - 2, \dots, -j$$

m_j : Orientierungsquantenzahl

Termschreibweise:

$${}^{2s+1}T_j$$

s : Spinquantenzahl

j : Gesamtdrehimpulsquantenzahl

T : Großbuchstaben der Symbole von l

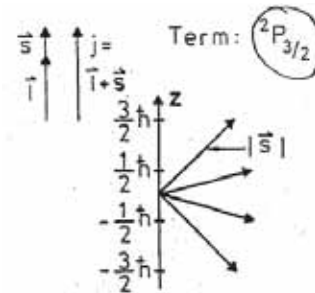
z.B.:

p-Elektron:

$$j = l + s = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

$$\rightarrow m_j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$$

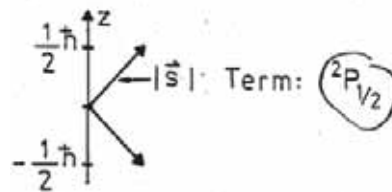
$$|\vec{j}| = \sqrt{\frac{3}{2}(\frac{3}{2} + 1)} \hbar = \sqrt{\frac{15}{4}} \hbar$$



$$j = l - s = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

$$\rightarrow m_j = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

$$|\vec{j}| = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} \hbar = \sqrt{\frac{3}{4}} \hbar$$



s-Elektron:

$$l = 0$$

$$s = \frac{1}{2}$$

$$j = s = \frac{1}{2}$$

$$\rightarrow m_j = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

Da $l = 0$, kann hier keine Spin-Bahn-Wechselwirkung erfolgen, $j = s$: Im Magnetfeld kommt es nur zu einer Aufspaltung der beiden Spinzustände.

d) Magnetisches Gesamtmoment μ_g

In Analogie zu den Drehimpulsen erhält man das Gesamtmoment ebenfalls durch vektorielle Addition:

$$\mu_g = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$$

μ_g präzediert um die j -Achse.

Wegen der magnetomechanischen Anomalie ist μ_j nicht kollinear mit j sondern es gilt:

$$\vec{\mu}_j = -g_j \frac{2}{2m_e} \vec{j}$$

$$|\vec{\mu}_j| = g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)}$$



g_j ist der Lande-Faktor:

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

e) Zeeman-Effekt

Ein Elektron im Magnetfeld:

Das magnetische Gesamtmoment μ_j wechselwirkt mit dem Magnetfeld B . Für die Wechselwirkungsenergie gilt:

$$E_B = -\vec{\mu}_j \vec{B}_0$$

B -Feld in z-Richtung, parallel zu j_z :

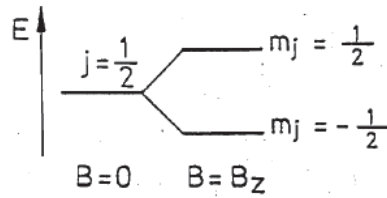
$$E_B = g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{j}_z \vec{B}_z = g_j \mu_B m_j B_0$$

Durch das Magnetfeld wird die Entartung aufgehoben.

z.B.:

p-Elektron mit $j = \frac{1}{2}$, Term $^2T_{\frac{1}{2}}$

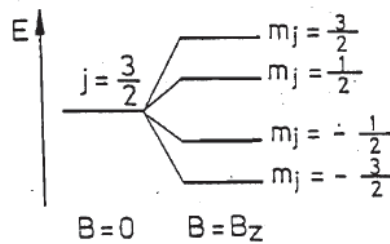
$$E_B = -\vec{\mu}_j \vec{B}_z = g_j \mu_B m_j B_z = \pm \frac{1}{2} g_j \mu_B B_z$$



p-Elektron mit $j = \frac{3}{2}$, Term $^2T_{\frac{3}{2}}$

$$E_B = -\vec{\mu}_j \vec{B}_z = g_j \mu_B m_j B_z = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} \\ \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{3}{2} \end{pmatrix} g_j \mu_B B_z$$

$g_j \mu_B$ lässt sich auch mit $\hbar \gamma$ substituieren.



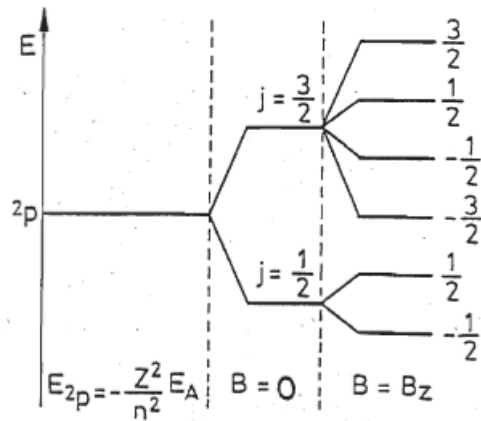
f) Zusammenfassung

Beispiel:

Elektron im 2p-Orbital

$$E_{2p} = -\frac{Z^2}{n^2} E_A = -\frac{Z^2}{2^2} 13,6 \text{ eV} = 1,097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

Die Energie ist in erster Näherung nur von der Hauptquantenzahl n abhängig. Berücksichtigt man jedoch weitere innere Wechselwirkungen, so ergibt sich ein detaillierteres Bild mit kleineren Aufspaltungen:



3.6 Termschema für Atome mit einem Valenzelektron - Spektroskopische Übergänge

3.6.1 H-Atom

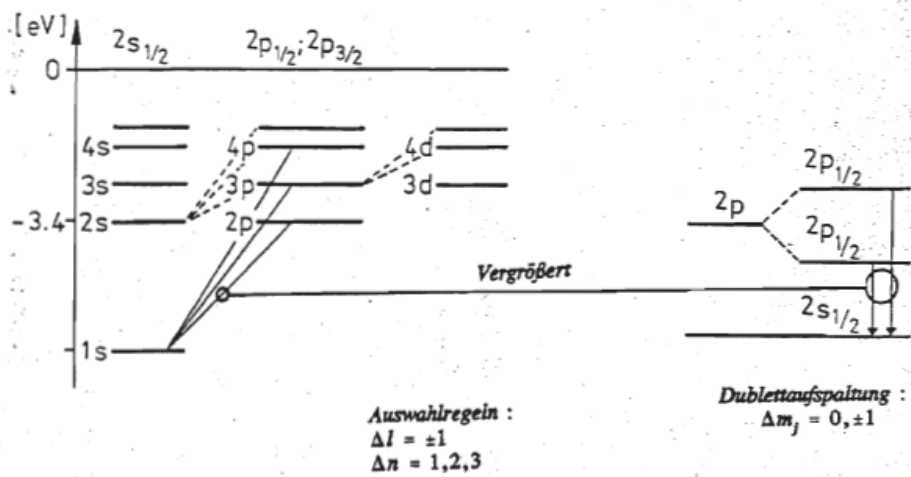
$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} E_H$$

$$E_H = 13,6 \text{ eV} = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$$

Die Energiezustände sind in 1. Näherung nur von der Hauptquantenzahl n abhängig. Durch die Spin-Bahn-Kopplung erfolgt eine Aufspaltung der Zustände in Terme. Die Energieniveaus hängen nun vom Gesamtdrehimpuls j ab. Für die Termsymbole gilt folgende Notation.

$$^{2s+1}T_j$$

$2s + 1$: Multiplizität j : Gesamtdrehimpuls T : Zustandssymbol $l = 0, 1, 2, 3, \dots$
 $T = S P D F \dots$



3.6.2 Alkaliatome - Feinstruktur der Na-D-Linie

Die Alkaliatome besitzen ein Valenzelektron (Leuchtelektron), die restlichen Elektronen bilden eine abgeschlossene Schale. Die Kernladung wird durch diese Elektronen abgeschirmt, woraus eine effektive Kernladungszahl Z_{Eff} resultiert. Für die Energieniveaus gilt:

$$E_n = -\frac{Z_{\text{Eff}}^2}{n^2} E_H$$

Es resultiert eine Aufspaltung der Energiezustände wegen der Spin-Bahn-Kopplung. Die $2n^2$ -fache Entartung ist wegen unterschiedlicher Z_{Eff} und der Elektronenwechselwirkung ebenfalls aufgehoben. Im Magnetfeld spalten die Zustände weiter auf (anomaler Zeeman-Effekt).

Es gilt:

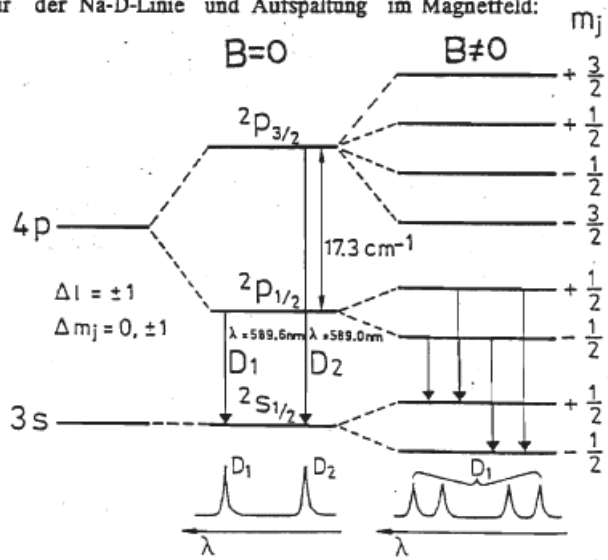
$$E_B = g_j \mu_B m_j B_z$$

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \quad g_j: \text{Lande-Faktor}$$

Auswahlregeln:

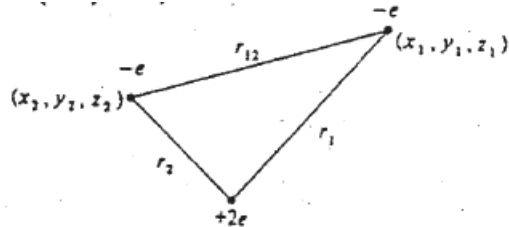
$$\begin{aligned} \Delta n &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1 && (\text{Spin-Bahn-Wechselwirkung}) \\ \Delta m_j &= 0, \pm 1 && (\text{Zeeman-Effekt}) \end{aligned}$$

Feinstruktur der Na-D-Linie und Aufspaltung im Magnetfeld:



4 Mehrelektronenzustände, Atomaufbau der Elemente

4.1 Zweielektronenatome (He, Li⁺)



Der Hamilton Operator lautet für dieses System (unter Annahme eines ruhenden Kernes):

$$\hat{H} = \hat{T}(1) + \hat{T}(2) + \hat{V}(1) + \hat{V}(2) + \hat{V}(1,2)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Dieser Operator kann in zwei H-Atom-Terme und einen Störungsterm separiert werden:

$$\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \hat{H}'$$

$$\hat{H}_1^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$$

$$\hat{H}_2^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

$$\hat{H}' = +\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Vernachlässigt man den Störterm \hat{H}' in erster Näherung, so erhält man als Hamilton Operator für das ungestörte System (Problem 0. Ordnung):

$$\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0$$

\hat{H}_1^0 wirkt nur auf die Koordinaten q_1 , H_2^0 analog nur auf die Koordinaten q_2 .

Die Schrödingergleichung lautet:

$$\hat{H}^0 \Psi^0(q_1, q_2) = E^0 \Psi^0(q_1, q_2) \quad q_1 = (x_1, y_1, z_1) \quad q_2 = (x_2, y_2, z_2)$$

Da \hat{H}^0 keine gemischten Glieder enthält, kann diese Gleichung durch einen Produktansatz gelöst werden:

$$\Psi^0(q_1, q_2) = \Psi_1^0(q_1)\Psi_2^0(q_2)$$

Ψ_1^0 und Ψ_2^0 sind Wasserstoff-Einelektronenorbitale mit $Z = 2$. Aus diesem Ansatz folgt:

$$\left(\hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0\right)\Psi_1^0(q_1)\Psi_2^0(q_2) = (E_1^0 + E_2^0)\Psi_1^0(q_1)\Psi_2^0(q_2)$$

$$E_0 = (E_1^0 + E_2^0) = -\left[\frac{Z^2}{n_1^2} + \frac{Z^2}{n_2^2}\right]E_A = -108,8 \text{ eV}$$

Für den Grundzustand resultiert eine Energie von $-108,8 \text{ eV}$ (experimentell $-79,0 \text{ eV}$). Die starke Abweichung ist auf die Vernachlässigung von Hund und die Ununterscheidbarkeit der Elektronen nach dem Pauli-Prinzip zurückzuführen.

4.2 Pauliprinzip, Antisymmetrieprinzip, 6. Postulat

Das von W. Pauli eingeführte Theorem berücksichtigt die Ununterscheidbarkeit quantenmechanisch behandelter Teilchen (z. B. e^-, p^+, n, \dots). Die Ununterscheidbarkeit ist gleichbedeutend mit der Forderung, dass die Wellenfunktion symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen ist.

a) Ortsanteil der Wellenfunktion

z.B.: Angeregter He-Zustand He(1s,2p):

$$\Psi^0 = 1s(1)2p(2)$$

$$\Psi^{0*} = 1s(1)2p(1)$$

Die Kombination der beiden Funktionen Ψ^0 und Ψ^{0*} macht die beiden Elektronen (1) und (2) ununterscheidbar bezüglich ihrer Lokalisation in einem 1s bzw. 2s-Orbital:

Symmetrische Wellenfunktion bezüglich der Elektronenvertauschung

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)2p(2) + 1s(2)2p(1))$$

$\Psi_+ \rightarrow \Psi_+$ bei Vertauschung

Antisymmetrische Wellenfunktion bezüglich der Elektronenvertauschung

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)2p(2) - 1s(2)2p(1))$$

$\Psi_- \rightarrow -\Psi_-$ bei Vertauschung

b) Spinanteil der Wellenfunktion:

z.B.: Zweielektronensystem von $He(1s, 2p)$

Die Spinfunktionen a) - d)

a) $\alpha(1)\alpha(2)$ b) $\alpha(1)\beta(2)$

c) $\beta(1)\alpha(2)$ d) $\beta(1)\beta(2)$

sind so keine korrekten Funktionen, da die Funktionen b) und c) bezüglich der Vertauschung weder symmetrisch noch antisymmetrisch sind. Durch geeignete Linearkombination erhält man den Singulett- und Triplett-Term.

Singulett-Term, antisymmetrisch:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \quad \text{Gesamtspin } S = 0, m_s = 0$$

Triplett-Term, symmetrisch:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \\ \beta(1)\beta(2) \end{pmatrix} \quad \text{Gesamtspin } S = 1, m_s = \begin{matrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{matrix}$$

Es gilt:

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

$$|\vec{S}_z| = m_s \hbar$$

$$S = s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2|$$

S: Gesamtspinquantenzahl

c) Gesamtwellenfunktion Ψ :

$$\Psi = \Psi(q)\Theta(\text{Spin})$$

$\Psi(q)$: Ortsanteil

$\Theta(\text{Spin})$: Spinanteil

Es sind folgende symmetrischen bzw. antisymmetrischen Kombinationen aus Orts- und Spinanteil möglich:

Verboten (symmetrisch bezüglich der Elektronenvertauschung)

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)2p(2) + 1s(2)2p(1)) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{pmatrix} \right\}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)2p(2) + 1s(2)2p(1)) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

Erlaubt (antisymmetrisch bezüglich der Elektronenvertauschung)

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)2p(2) - 1s(2)2p(1)) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{pmatrix} \right\}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)2p(2) - 1s(2)2p(1)) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

Aus spektroskopischen Untersuchungen fand man dass nur vier Funktionen zur Beschreibung des 1. angeregten Zustandes möglich sind. Die ersten vier Funktionen sind aufgrund des Pauliprinzips verboten.

6. Postulat - Pauli-Prinzip

Die Gesamtwellenfunktion eines Systems von Elektronen muss antisymmetrisch sein bezüglich der Vertauschung von Elektronen (Ununterscheidbarkeit der Elektronen).

Allgemein:

Teilchen mit halbzahligen Spin ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$) besitzen antisymmetrische Wellenfunktionen (Fermionen), Teilchen mit ganzzahligen Spin ($1, 2, 3, \dots$) besitzen symmetrische Wellenfunktionen (Bosonen).

d) Slaterdeterminanten

Slaterdeterminanten dienen zur Erzeugung antisymmetrischer Wellenfunktionen bei Mehrelektronensystemen. Die Elemente der Determinante sind Spinorbitale.

Wichtige Eigenschaften von Determinanten:

Vertauschung zweier Reihen oder Spalten ändert das Vorzeichen der Determinante:
 $D' = -D$

(Vertauschung zweier Elektronen soll die Wellenfunktion Ψ in $\Psi' = -\Psi$ überführen entsprechend dem Antisymmetrieprinzip)

Sind zwei Reihen oder Spalten einer Determinante identisch, dann ist $D = 0$. (Vgl. Pauli-Prinzip: Elektronen müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden)

Eine Slaterdeterminante erzeugt automatisch eine antisymmetrische Wellenfunktion, wenn als Elemente a_{ij} Einelektronenspinorbitale verwendet werden.

z.B.:

He-Grundzustand, Konfiguration $1s^2$

$$\begin{aligned}\Psi_{s_0}^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\end{aligned}$$

Kurzschreibweise: Querbalken entspricht β -Spinfunktion:

$$\Psi_{s_0}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) & \overline{1s(1)} \\ 1s(2) & \overline{1s(2)} \end{vmatrix}$$

angeregter He-Zustand, Konfiguration $1s2s$:

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$D_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$D_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) & \overline{2s(1)} \\ 1s(2) & \overline{2s(2)} \end{vmatrix}$$

$$\Psi_{s_0}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \overline{1s(1)} & 2s(1) \\ 1s(2) & \overline{2s(2)} \end{vmatrix}$$

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)]\alpha(1)\alpha(2) = \Psi_{T_1^+}^0$$

$$D_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)]\beta(1)\beta(2) = \Psi_{T_1^-}^0$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_3 + D_4) = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] = \Psi_{T_1^0}^0$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_3 - D_4) = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] = \Psi_{S_1^0}^0$$

D_3 und D_4 ergeben zwar antisymmetrische Wellenfunktionen, nützlicher sind aber Wellenfunktionen, die bezüglich des Orts- bzw. Spinanteils antisymmetrisch sind. Diese erhält

man durch Linearkombination der entsprechenden Slaterdeterminanten. Daraus resultieren folgende Wellenfunktionen:

Erster angeregter Singulett-Zustand:

$$\Psi_{S_1^0}^0$$

Erster angeregter Triplett-Zustand:

$$\Psi_{T_1^0}^0, \Psi_{T_1^0}^0 \Psi_{T_1^0}^0$$

Li-Grundzustand, Konfiguration $1s^2 2s$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s(1) & \overline{1s(1)} & 2s(1) \\ 1s(2) & \cdot & \cdot \\ 1s(3) & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

Die Slaterdeterminante verschwindet, wenn sich die Zustände der Elektronen (Spinorbitale) nicht mindestens in einer Quantenzahl unterscheiden (vgl. Pauli-Prinzip in der allgemeinen Formulierung).

z.B.: Spinorbitale für das Li-Atom ($3e^-$)

Spinorbitale $f(1), f(2), f(3)$:

$$D = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} f(1) & g(1) & h(1) \\ f(2) & g(2) & h(2) \\ f(3) & g(3) & h(3) \end{vmatrix}$$

Betrachtet man nur die Spinfunktion für drei Elektronen, so gilt:

$$D_S = \frac{1}{\sqrt{6!}} \begin{vmatrix} \alpha(1) & \beta(1) & \alpha(1) \\ \alpha(2) & \beta(2) & \alpha(2) \\ \alpha(3) & \beta(3) & \alpha(3) \end{vmatrix} = 0$$

da zwei Reihen identisch sind.

Bei Hinzunahme der Ortsfunktion muss diese so gewählt werden, dass höchstens zwei Elektronen die selbe Ortsfunktion (Einelektronenorbital) mit entgegengesetztem Spin besetzen, das dritte Elektron muss sich in einem anderen Orbital befinden (unterschieden durch die Quantenzahlen n, l oder m_l , so dass D von Null verschieden ist.

Daraus folgt:

$$f(1) = 1s(1)\alpha(1)$$

$$g(2) = 1s(2)\beta(2)$$

$h(3) = 2s(3)\alpha(3)$ ebenfalls korrekt wäre $h(3) = 2s(3)\beta(3)$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{6}} |1s\bar{1}s2s\rangle$$

Wichtig für die Energieberechnung:

z.B. He, 1. angeregter Zustand, Konfiguration $1s2s$

nach der Störungsrechnung 1. Ordnung gilt:

$$(H_1^0 + H_2^0)\Psi = E^0\Psi$$

$$E_1^0 = e_{1s} + e_{2s} = -\left(\frac{Z^2}{1^2} + \frac{Z^2}{2^2}\right) e_H = -68 \text{ eV} = E_{S_1} = E_{T_1}$$

mit

$$\Psi_{S_1}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1s\bar{2}s\rangle - |\bar{1}s2s\rangle]$$

$$\Psi_{T_1^{+1}}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1s2s\rangle]$$

$$\Psi_{T_1^0}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1s\bar{2}s\rangle + |\bar{1}s2s\rangle]$$

$$\Psi_{T_1^{-1}}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1s\bar{2}s\rangle]$$

Die Energie des Singulett- und Triplett-Zustandes ist identisch. Die Slaterdeterminante ergibt nur die korrekte Wellenfunktion für ein Mehrelektronensystem bezüglich der Störungsrechnung 0. Ordnung. Die Energien bleiben unbeeinflusst. Die Elektronen werden nur in Spinorbitale eingefüllt, ihre Wechselwirkung bleibt unberücksichtigt (keine Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Einelektronenorbitalen).

4.3 Störungsrechnung

Die Störungsrechnung ist ein quantenmechanisches Näherungsverfahren. Dabei wird das Problem in ein ungestörtes Problem, das exakt lösbar ist, und einen Störterm zerlegt :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$$

\hat{H}' : Störoperator

Wir nehmen an:

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$$

ist gelöst, und die Wellenfunktionen ψ_n^0 und die Energieeigenwerte E_n^0 sind bekannt. Für das Gesamtproblem macht man den Ansatz:

$$(\hat{H}^0 + \hat{H}') \psi_n = E_n \psi_n$$

Die Wellenfunktion ψ_n und die Energieeigenwerte E_n des Systems werden durch die Störungsrechnung angenähert. Hier soll lediglich die zeitunabhängige Störungsrechnung behandelt werden.

Vorgehen bei der Störungsrechnung:

Man macht einen Potenzreihenansatz für die Störung, wobei λ die Stärke der Störung bestimmt:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' + \lambda^2 \hat{H}'' + \dots$$

entsprechend gilt für ψ_n und E_n :

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n' + \lambda^2 \psi_n'' + \dots$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n' + \lambda^2 E_n'' + \dots$$

Der Potenz von λ entspricht die Ordnung der Störung. Hier soll die Störung nur in erster Ordnung behandelt werden. Einsetzen in die Schrödingergleichung ergibt:

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}')(\psi_n^0 + \lambda \psi_n') = (E_n^0 + \lambda E_n')(\psi_n^0 + \lambda \psi_n')$$

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 + \lambda(\hat{H} \psi_n^0 + \hat{H}^0 \psi_n') + \lambda^2 \hat{H}' \psi_n' = E_n^0 \psi_n^0 + \lambda(E_n' \psi_n^0 + E_n^0 \psi_n') + \lambda^2 E_n'' \psi_n'$$

Diese Gleichung kann nur dann für alle Werte der Variablen λ gültig sein, wenn sie für alle Glieder mit unterschiedlichen Potenzen von λ unabhängig von einander gültig ist:

a) Störungsrechnung 0. Ordnung, (keine Störung)

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$$

b) Störungsrechnung 1. Ordnung

$$\hat{H}' \psi_n^0 + \hat{H}^0 \psi_n' = E_n' \psi_n^0 + E_n^0 \psi_n'$$

Die gestörte Wellenfunktion wird als Linearkombination der Wellenfunktionen des ungestörten Falls dargestellt, die einen vollständigen Satz von Funktionen bilden, mit dem jede andere beliebige Funktion entwickelt werden kann:

$$\psi_n' = \sum_i^n c_i \psi_i^0$$

Störungsrechnung 1. Ordnung ergibt unter Vernachlässigung von Termen mit λ^2 :

$$\hat{H}^0 \psi'_n - E_n^0 \psi'_n = E'_n \psi_n^0 - \hat{H}' \psi_n^0$$

Einsetzen von

$$\psi'_n = \sum_i^n c_i \psi_n^0$$

ergibt

$$\hat{H}^0 \sum_i^n c_i \psi_n^0 - E_n^0 \sum_i^n c_i \psi_n^0 = E'_n \psi_n^0 - \hat{H}' \psi_n^0$$

Daraus folgt:

Das typische quantenmechanische Vorgehen, um die Orthogonalität auszunutzen, ist die Multiplikation der beiden Seiten der obigen Gleichung mit

$$\begin{aligned} \sum_i^n c_i E_i^0 - \sum_i^n c_i E_n^0 \psi_n^0 &= E'_n \psi_n^0 - \hat{H}' \psi_n^0 \\ \rightarrow \sum_i^n c_i (E_i^0 - E_n^0) \psi_i^0 &= E'_n \psi_n^0 - \hat{H}' \psi_n^0 \end{aligned}$$

der komplex-konjugierten Funktion ψ_m^{0*} und der Integration jeder Seite der Gleichung über den ganzen Raum:

$$\begin{aligned} \sum_i^n c_i (E_i^0 - E_n^0) \langle \psi^0 | \psi_i^0 \rangle &= E'_n \langle \psi^0 | \psi_n^0 \rangle - \hat{H}' \langle \psi^0 | \psi_n^0 \rangle \\ \sum_i^n c_i (E_i^0 - E_n^0) \delta_{mi} &= E'_n \delta_{mi} - \langle \psi^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle \end{aligned}$$

Aus der Summation

$$\sum_i^n c_i (E_i^0 - E_n^0) \delta_{mi}$$

können nur Terme mit $i = m$ übrig bleiben:

$$c_m (E_m^0 - E_n^0) = E'_n \delta_{mn} - \langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle$$

Hier können nun zwei Fälle betrachtet werden:

a) Falls $m = n$ ist:

$$0 = E_n' - \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle$$

$$\rightarrow E_n' = \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle$$

E_n' ist die Korrektur der Energie E_n^0 , somit ist die Gesamtenergie nach der Störungsrechnung 1. Ordnung:

$$E_n = E_n^0 + E_n'$$

b) Falls $m \neq n$ ist:

$$c_m(E_m^0 - E_n^0) = -\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle$$

$$c_m = -\frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle}{E_m^0 - E_n^0}$$

mit $\psi_n' = \sum_{n+m} c_m \psi_m$ und $\psi_n = \psi_n^0 + \psi_n'$

folgt daraus (d. h. es werden neue orthogonale Funktionen dazu gemischt):

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi_n' = \psi_n^0 + \sum_{n+m} \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0$$

Damit ist ψ_n und E_n nach der Störungsrechnung erster Ordnung berechnet worden.

4.4 Anwendung der Störungsrechnung 1. Ordnung auf die Zustände des He-Atoms

Der Hamilton-Operator für das ungestörte He-Atom lautet:

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

Die Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ergibt den Störterm des Systems \hat{H}' :

$$\hat{H}' = +\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Damit kann man mit Hilfe der Störungsrechnung eine Korrektur der Energie des ungestörten Falles ausgerechnet werden:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + H'$$

$$E_n = E_n^0 + E_n'$$

E_n' ist hier die Störenergie und E_n^0 die Energie ohne Störung

Für die Störenergie gilt (siehe 4.3.):

$$E_n' = \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle$$

Da die Energie ohne äußeres Feld nur vom Ortsanteil, aber nicht vom Spinanteil der Wellenfunktion abhängt, wird zur Berechnung von E_n' nur der Ortsanteil berücksichtigt. Für den Ortsanteil der Wellenfunktion des He-Atoms gilt allgemein:

$$\psi_n^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi(1)\chi(2) \pm \phi(2)\chi(1)]$$

Durch Einsetzen von ψ_{\pm}^0 für ψ_n^0 im E_n' -Integral erhält man:

$$\begin{aligned} E_n' &= \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle \\ E_n' &= \frac{1}{2} [\langle \phi(1)\chi(2) | \hat{H}' | \phi(1)\chi(2) \rangle + \langle \phi(2)\chi(1) | \hat{H}' | \phi(2)\chi(1) \rangle] \\ &= \pm \frac{1}{2} [\langle \phi(1)\chi(2) | \hat{H}' | \phi(1)\chi(2) \rangle + \langle \phi(2)\chi(1) | \hat{H}' | \phi(2)\chi(1) \rangle] \end{aligned}$$

Aufgrund der Unterscheidbarkeit der Elektronen können die Integrale jeweils zusammengefasst werden:

$$E_n' = \langle \phi(1)\chi(2) | \hat{H}' | \phi(1)\chi(2) \rangle \pm \langle \phi(2)\chi(1) | \hat{H}' | \phi(2)\chi(1) \rangle$$

Das erste Integral heißt Coulombintegral und wird mit C abgekürzt, das zweite Integral heißt Austauschintegral und wird mit A abgekürzt:

$$E_n' = C \pm A$$

Das Coulombintegral lautet ausgeschrieben:

$$C = \int \phi^2(1)\chi^2(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$\phi^2(1)d\tau_1$ kann als Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektron 1 im Volumen $d\tau_1$ und entsprechend $\chi^2 d\tau_2$ als Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons 2 im Volumen $d\tau_2$ interpretiert werden. C gibt die Coulombsche Abstoßung beider Elektronen für alle möglichen Positionen im Raum an, wobei sich ein Elektron im Zustand ϕ und das andere im Zustand χ befindet. Da es sich bei der Elektronenrepulsion um eine Abstoßung handelt, ist C immer positiv. Das Austauschintegral A hat kein klassisches Analogon. Es ist ein typisches quantenmechanisches Ergebnis das aus der Ununterscheidbarkeit der Teilchen resultiert. Für das He-Atom ist A immer positiv. Die beiden Integrale C und A können explizit gelöst werden, wenn man ϕ und χ (d.h. die Konfiguration) angibt. Beispielsweise $1s2s$.

Für die Störenergie:

$$E'_n = C \pm A$$

ergeben sich zwei Fälle:

a) $E'_n = C + A$

Diese Energie gehört zu Zuständen mit symmetrischer Ortsfunktion und antisymmetrischer Spinfunktion, also zu den Singulettzuständen.

b) $E'_n = C - A$

Diese Energie gehört zur Zuständen mit antisymmetrischer Ortsfunktion und symmetrischer Spinfunktion, also zu den Triplettzuständen.

Da A einen positiven Wert hat, liegt der Triplettzustand im Energieschema tiefer als der entsprechende Singulettzustand. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Singulettzustand die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Elektronen am selben Ort ungleich Null ist (Fermihaufen). Daher ist die mittlere elektrostatische Abstoßung der Elektronen größer als im Triplettzustand, wo die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am selben Ort gleich Null ist (Fermiloch). Die Singulett-Triplettaufspaltung entsteht also aufgrund der Coulombwechselwirkung der beiden Elektronen.

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi(q_1)\chi(q_2) \pm \phi(q_2)\chi(q_1)]$$

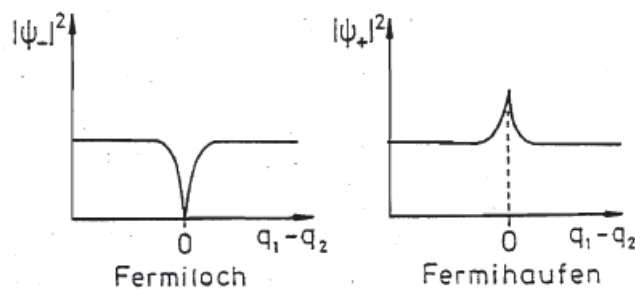
q_1 : Koordinaten von Elektron 1

q_2 : Koordinaten von Elektron 2

ψ_+ : Wellenfunktion des Singulettzustands

ψ_- : Wellenfunktion des Triplettzustands

$q_1 - q_2$: Abstand der Elektronen



Energieschema für den Grundzustand und die niedersten angeregten Zustände:

Die Wellenfunktion des Grundzustandes lautet:

$$\psi_1^0 = 1s(1)1s(2)1/\sqrt{2}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(1)\beta(2)]$$

Damit gilt für die Störenergie E_1' :

$$E_1' = \left\langle 1s(1)1s(2) \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right| 1s(1)1s(2) \right\rangle$$

Dieses Integral kann numerisch berechnet werden und hat den Wert:

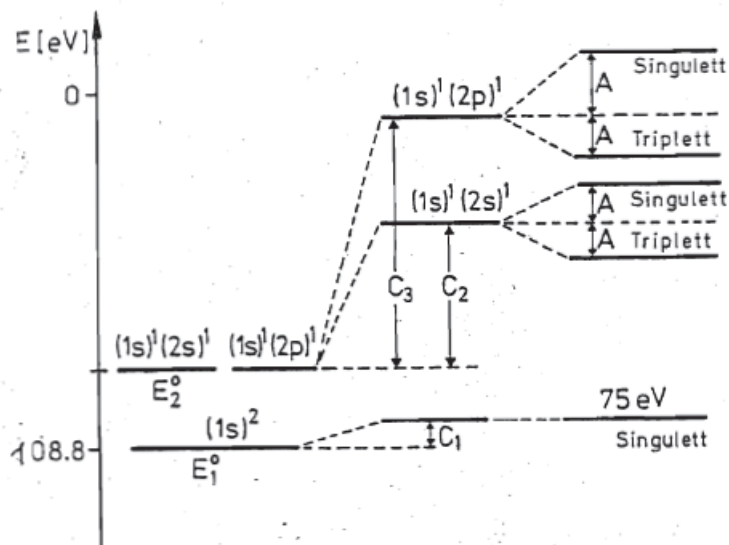
$$E_1' = 33,8 \text{ eV}$$

Mit $E_1^0 = -108,8 \text{ eV}$ erhält man für die Gesamtenergie E_1 :

$$E_1 = E_1^0 + E_1' = -108,8 \text{ eV} + 33,8 \text{ eV} = -75 \text{ eV}$$

Dieser Wert liegt nahe des experimentell ermittelten Wertes von $E_1 = -78,6 \text{ eV}$

E_2^0 : Angeregter Zustand mit der Konfiguration $(1s)1(2s)1, (1s)1(2p)1$



$$E_2 = E_2^0 + C + A$$

$$E_2 = E_2^0 + C - A$$

4.5 Vektormodell für L,S-Kopplung (Russel-Sanders-Kopplung)

4.5.1 Kopplungsschema

Eine anschauliche Methode zu Betrachtung der Wechselwirkungen der Elektronen in Atomen mit beliebiger Zahl von Elektronen liefert das Vektormodell des Drehimpulses. Wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung schwach ist, dominiert die elektrostatische Wechselwirkung, und die Orbitaldrehimpulse \vec{l}_i der einzelnen Elektronen wie auch die Spindrehimpulse \vec{s}_i koppeln miteinander.

i) Die einzelnen Bahndrehimpulse kombinieren unter Bildung eines resultierenden Gesamtbahndrehimpulses \vec{L} :

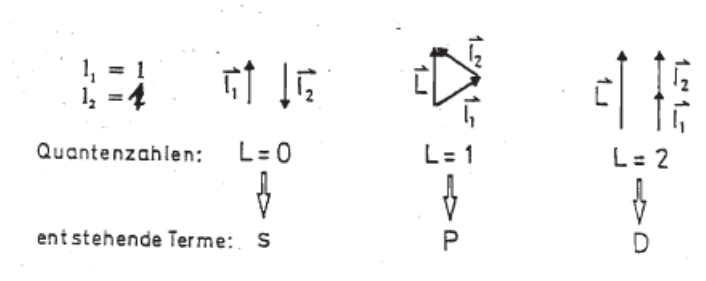
$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$$

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

mit den Quantenzahlen

$$L = \sum l_i, \sum l_i - 1, \dots, - \sum_{k+1} l_k$$

z. B. für zwei Elektronen im p-Orbital gilt:



Durch die Raumquantelung kann die Quantenzahl L nur Werte ganzer Zahlen annehmen:

$$L = 0, 1, 2, \dots$$

Diese Werte charakterisieren die S-, P-, D-, F-, ... - Zustände.

ii) Die einzelnen Elektronenspins \vec{s}_i kombinieren unter Bildung eines resultierenden Gesamtdrehimpulses \vec{S} :

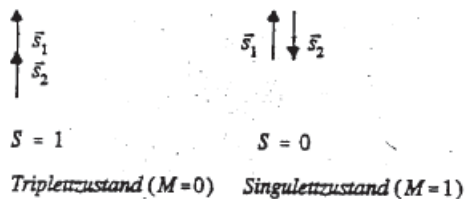
$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$$

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

mit den Quantenzahlen

$$S = \sum s_i, \sum s_i - 1, \sum s_i - 2, \dots, s_1 - \sum_{k=1}^{s_1} s_k$$

z. B. für zwei Elektronen gilt:



iii. Die schwache Spin-Bahn-Wechselwirkung koppelt nun den Gesamtspindrehimpuls \vec{S} an den Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} zum resultierenden Gesamtdrehimpuls \vec{J} mit der Quantenzahl J :

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

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

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

für die z-Komponente des Gesamtdrehimpulses \vec{J}_z gilt entsprechend:

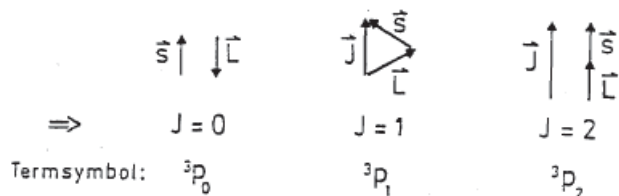
$$|\vec{J}_z| = m_j \hbar$$

mit der Quantenzahl m_j :

$$m_j = J, J - 1, \dots, -J$$

zB. für $l = 1$ und $s = l$ ergibt sich:

$${}^{2S+1}L_J$$



Die verschiedenen Energieniveaus oder Spektralterme eines Atoms werden mit Symbolen bezeichnet, die auf diesem Modell beruhen. Das Termsymbol lautet in allgemeiner Form:

$$^{2S+1}L_J$$

Die hier erläuterte Russel-Saunders oder L-S-Kopplung gilt nur für leichtere Atome. Bei schwereren Atomen führt die höhere Kernladungszahlen zu einer starken Kopplung zwischen dem Spindrehimpuls \vec{s}_i und dem Bahndrehimpuls \vec{l}_i jedes Elektrons ($\propto Z^4 \text{ im } \vec{H}_s$). Dies ist auf die Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückzuführen und liefert einen resultierenden Drehimpuls \vec{j}_i :

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$$

Alle diese Drehimpulse \vec{j}_i koppeln nun entsprechend zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} :

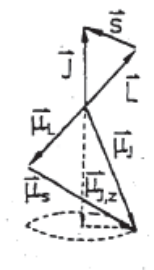
$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

4.5.2 Zeeman-Effekt bei L-S-Kopplung

Da das magnetische Moment μ_j wegen der magnetomechanischen Anomalie nicht mehr kollinear zu \vec{j}_i ist, präzediert es um den Gesamtdrehimpuls \vec{J} .

z.B. für $L = 1, S = 1$ und $J = 1$ mit dem Termsymbol 3P_1 ergibt sich das folgende Schema:

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_s + \vec{\mu}_l$$



Dies hat Auswirkungen für die Größe der Aufspaltung von entarteten Zuständen beim Anlegen eines externen Magnetfeldes. Die Auswirkungen dieser Nicht-Kollinearität auf die Energiewerte wird durch den Lande-Faktor g_j berücksichtigt:

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

$$g_j = g(S, L, J)$$

Für die Energie werte E_B beim Anlegen eines Magnetfeldes B gilt:

$$E_B = -m_j \gamma_j \hbar B$$

$$m_j = J, J-1, \dots, -J$$

γ_j : Gyromagnetisches Verhältnis

Da $\hbar \gamma_j = g_j \mu_B$ ist, gilt für E_B :

$$E_B = m_j g_j \mu_B B$$

μ_B : Bohrsches Magneton

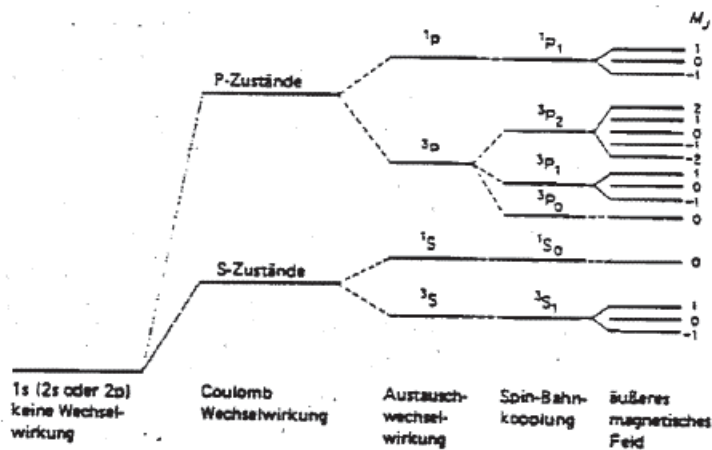
d. h. E_B ist ebenfalls eine Funktion von den Gesamtquantenzahlen:

$$E_B = E_B(S, L, J)$$

Wenn der Lande-Faktor g_j in zwei Zuständen unterschiedlich ist, dann ist auch die Aufspaltung unterschiedlich. Dadurch treten zusätzliche Linien im Spektrum auf (anomaler Zeeman-Effekt). Wenn der Lande-Faktor g_j in zwei Zuständen gleich ist, dann ist die Aufspaltung auch gleich. Es treten daher weniger Linien im Spektrum auf (normaler Zeeman-Effekt).

4.6 Termschema eines angeregten Zustandes des He-Atoms - Spektroskopische Befunde

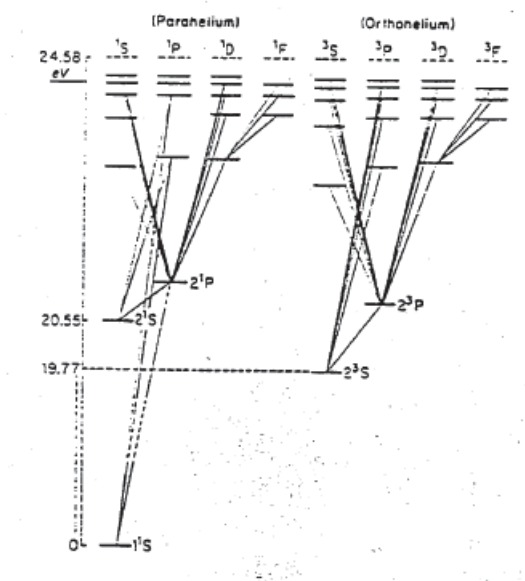
Das folgende Diagramm stellt die Aufspaltung eines angeregten Zustandes des He-Atoms in verschiedene energetische Unterniveaus durch interne elektrostatische und magnetische Wechselwirkungen, sowie durch ein äußeres magnetisches Feld dar:



Mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie können folgende Auswahlregeln für atomare Übergänge hergeleitet werden:

- a) $\Delta M = 0$ d. h. Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedener Multiplizität sind verboten (Interkombinationsverbot).
- b) Δn muss ganzzahlig sein.
- c) $\Delta L = \pm 1$
- d) $\Delta J = 0, \pm 1$
- e) $\Delta m_j = 0 \pm 1$

Termschema für das He-Atom:



Es entstehen hier zwei voneinander nahezu unabhängige Termsysteme, da für jeden Term eine Singulett- (Parahelium) und eine Triplett-Kombination (Orthohelium) der beiden Elektronenspins zum Gesamtelektronenspin $S = 0$ und $S = 1$ möglich ist. Im Grundzustand ist jedoch wegen des Pauliprinzipis nur eine Singulettkombination möglich.

4.7 Atomaufbau der Elemente

4.7.1 Atomorbitale und ihre Energien

i) Verwendung von Eielektronen-H-Orbitalen mit effektiver Kernladungszahl Z_{Eff} :

Mit zunehmender Ordnungszahl Z nimmt auch die Elektronenzahl zu. Damit wird die Anwendung der Quantenmechanik auf Atome immer schwieriger. Die Verwendung von Eielektronen-H-Orbitalen führt zu Schwierigkeiten, da die inneren Elektronen die Kernladung für äußere abschirmen. Somit ist der Radialanteil der Wellenfunktion verändert. Diese Veränderung kann mit Einführung einer effektiven Kernladungszahl in der Radialfunktion berücksichtigt werden:

$$\Psi(r) \rightarrow \Psi(Z_{Eff}, r)$$

ii) Verwendung von Hartree-Fock-Self-Consistent-Field Wellenfunktionen.

Bei der HF-SCF-Methode wird unter Verwendung wasserstoffähnlicher Wellenfunktionen die Wellenfunktion eines Elektrons im Potentialfeld der anderen Elektronen und des Kerns berechnet. Das wird entsprechend mit den anderen Elektronen durchgeführt. Mit den neuen Wellenfunktionen wird das Potential berechnet und man wiederholt dieses Verfahren (Iteratives Verfahren) solange bis die Energie und die Wellenfunktionen konvergieren. Hierbei ist die Wahl der Wellenfunktionen entscheidend, da bessere Funktionen bessere Energiewerte liefern. Die so berechneten Elektronendichten stimmen gut mit den experimentell ermittelten Elektronendichten in Atomen (durch Elektronenbeugung ermittelt) überein. In dieser Näherungsmethode wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Korrelationsproblem) nicht berücksichtigt.

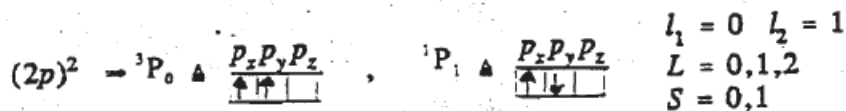
4.7.2 Aufbauprinzip

Die Elektronen werden in Atomorbitale, die möglichst nach der HF-SCF-Methode bestimmt worden sind, entsprechend dem Pauliprinzip und der Energie der Orbitale eingefüllt. Für die Elemente der ersten und zweiten Periode kann eine Tabelle aufgestellt werden:

Element	Konfiguration	Termsymbol für den Grundzustand	Schale
H	$(1s)^1$	$^2S_{\frac{1}{2}}$	K-Schale
He	$(1s)^2$	1S_0	K-Schale
Li	$(1s)^2(2s)^1$	$^2S_{\frac{1}{2}}$	L-Schale
Be	$(1s)^2(2s)^2$	1S_0	L-Schale
B	$(1s)^2(2s)^2(2p)^1$	$^2P_{\frac{1}{2}}$	L-Schale
C	$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$	3P_0	L-Schale
N	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$	$^4P_{\frac{3}{2}}$	L-Schale
O	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$	3P_2	L-Schale
F	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$	$^2P_{\frac{3}{2}}$	L-Schale

Ne	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$	1S_0	L-Schale
----	----------------------	---------	----------

Für das Kohlenstoffatom im Grundzustand gibt es zwei Möglichkeiten, die Orbitale aufzufüllen:



Nach den Hundschen Regeln hat der Zustand mit höchster Multiplizität die niedrigste Energie. Für ein angeregtes Kohlenstoffatom mit der Konfiguration $2p^2$ erhält man nach Russell-Saunders-Kopplung zehn Terme:

$${}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1, {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0, {}^3S_1, {}^1D_2, {}^1P_1, {}^1S_0$$

Experimentell werden für eine $(2p)^2$ -Konfiguration jedoch nur ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0, {}^1D_2$ und 1S_0 gefunden. Der Grund hierfür liegt darin, dass Zustände mit identischen Quantenzahlen für zwei Elektronen nach dem Pauli-Prinzip verboten sind, d. h. nicht alle nach der Russell-Saunders-Kopplung konstruierten Terme sind erlaubt.

Für eine $(2p)^1(3p)^1$ -Konfiguration sind hingegen alle Terme erlaubt.

Hundsche Regeln

(1) Der energetisch tiefste Term hat die größte Multiplizität, z.B.:

$${}^3P < ({}^1D, {}^1S)$$

(2) Bei gegebener Multiplizität ist der Term mit maximaler L am tiefsten, z. B.:

$${}^3P < {}^1D < {}^1S$$

(3) Bei gegebener Multiplizität und Gesamtquantenzahl L gilt:

a) Für weniger als halbgefüllte Schalen liegt der Term mit kleinstem J tiefer.

b) Für mehr als halbgefüllte Schalen liegt der Term mit größtem J tiefer.

z. B. gilt für $(2p)^2$:

$${}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2 < {}^1D_2 < {}^1S_0$$

Die Ursache für (1) und (2) ist die elektrostatische Wechselwirkung und für (3) die L-S-Kopplung. Diese Regeln sind nicht unfehlbar. Es können nämlich verschiedene

Konfigurationen miteinander wechselwirken (Configuration Interaction), wodurch zusätzliche Aufspaltungen zustande kommen.

5 Chemische Bindung / Molekülaufbau

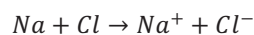
Es gibt fünf Arten der chemischen Bindung:

- I) Ionenbindung
- II) Kovalente Bindung
- III) Metallische Bindung
- IV) Van-der-Waals-Bindung
- V) Wasserstoffbrückenbindung

Hier werden ausschließlich die Ionenbindung und die kovalente Bindung diskutiert.

5.1 Ionische Bindung

In der klassischen Beschreibung der ionischen Bindung nimmt man eine rein elektrostatische Wechselwirkung an. In Atomen mit stark unterschiedlichen Ionisierungsenergien entsteht durch Elektronenübergang zwischen den beiden Atomen ein Ionenpaar, z. B.:



Das Ionenpaar wird durch Coulombsche Anziehungskräfte V_{Anz} zusammen gehalten:

$$V_{Anz} = -\frac{|Z^+||Z^-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Je kleiner der Abstand r , desto größer die Anziehungskraft. Die negativen Ladungswolken der Elektronen stoßen sich gegenseitig ab, für das Abstoßungspotential V_{Abs} gilt näherungsweise:

$$V_{Abs} = be^{-ar}$$

Dabei sind a und b zwei empirisch bestimmbare Konstanten. a wird aus Kompressibilitätsmessungen erhalten (Je größer a , desto steiler verläuft das Abstoßungspotential). Die Konstante b wird aus der Gleichung

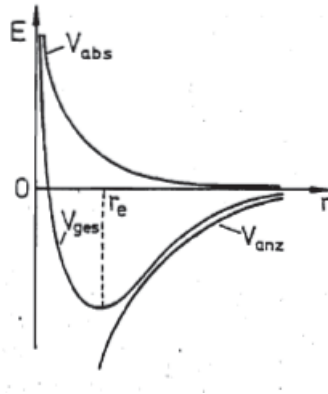
$$\left(\frac{dV_{Ges}}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$$

am Gleichgewichtsabstand r_0 bestimmt. Damit gilt für die potentielle Energie zwischen den beiden Ionen:

$$V_{Ges} = V_{Anz} + V_{Abs}$$

Einsetzen ergibt:

$$V_{Ges} = -\frac{|Z^+||Z^-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + be^{-ar}$$



Der Ansatz der Ionenbindung mit rein elektrostatischen Wechselwirkungen gibt die Bindungsverhältnisse im Na^+Cl^- gut wieder. Die Ionenbindung ist ein Grenzfall, den Beweis hierfür liefern die Dipolmomentmessungen, die immer kleiner sind als berechnete Werte bei einer reinen Ionenbindung:

$$\mu_{\text{experimentell}} < \mu_{\text{berechnet}}$$

Daraus folgt, dass eine Bindung nie 100 %-ig ionisch sein kann.

5.2 Kovalente Bindung

Alle weitere Kapitel unter 5. behandeln die kovalente Bindung.

5.3 Born-Oppenheimer Näherung

Für den Hamilton-Operator eines Moleküls mit Kernen α und Elektronen i gilt:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{Ges} &= \widehat{T}_k + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{kk} + \widehat{V}_{ke} + \widehat{V}_{ee} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{j>i} \sum_i \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\beta>\alpha} \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} \end{aligned}$$

T : Kinetische Energie

V : Potenzielle Energie

Da die Schrödingergleichung mit diesem Hamilton-Operator:

$$\widehat{H}_{Ges} \Psi_{Ges} = E_{Ges} \Psi_{Ges}$$

eine sehr komplizierte, unlösbare Differentialgleichung ist, ist es erforderlich, eine Näherung einzuführen: Die Born-Oppenheimer-Näherung.

Die Kerne sind sehr viel schwerer als die Elektronen ($m_{Kern} \gg m_{Elektron}$), daher bewegen sich die Kerne viel langsamer als die Elektronen. Somit können die Kerne als stationär für die Elektronenbewegung betrachtet werden. Daraus ergibt sich, dass die Gesamtwellenfunktion in einen Kernanteil und einen elektronischen Anteil, der nur noch parametrisch von der Kernkonfiguration abhängt, getrennt werden kann:

$$\Psi_{Ges}(q, Q) = \psi_k(Q)\psi_e(q, Q)$$

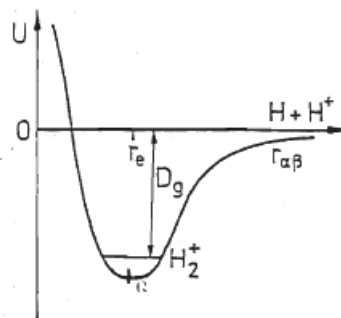
Für fixierte Kernkoordinaten kann die elektronische Schrödingergleichung gelöst werden (z.B. für H_2^+ -Molekülon exakt lösbar)

$$\widehat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \text{ für } r_{\alpha\beta} = \text{const. mit } \widehat{H}_e = +\widehat{V}_{ke} + \widehat{V}_{ee}$$

Wenn E_e in Abhängigkeit von $r_{\alpha\beta}$ berechnet ist, erhält man daraus den Gleichgewichtsabstand z.B. für das H_2^+ -Molekülon:

$$U = E_e(r_{\alpha\beta} + V_{kk})$$

$$(\widehat{H}_e + \widehat{V}_{kk})\psi_e = U\psi_e$$



Die Kerne bewegen sich in diesem Potential, dabei passt sich die elektronische Ladungsverteilung der Kernbewegung schnell an. Somit ist der Hamilton-Operator für die Kerne durch

$$\widehat{H}_k = \widehat{T}_k + U \rightarrow \widehat{H}_k \psi_k = E_k \psi_k$$

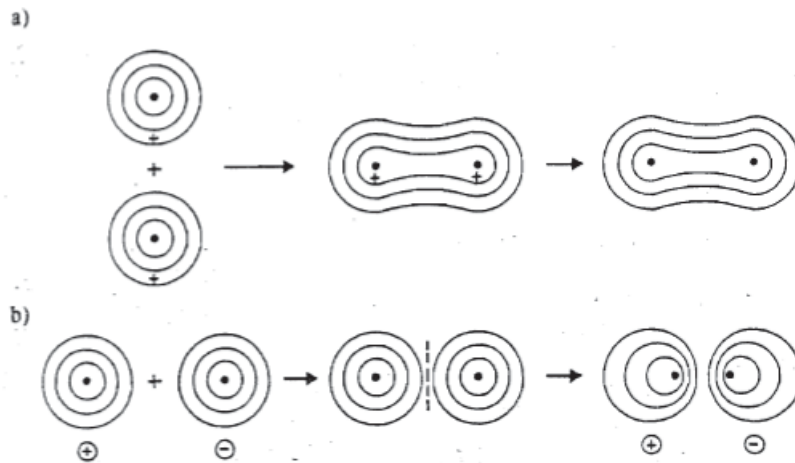
gegeben. Damit gilt für die Gesamtenergie des Moleküls

$$\widehat{H}_{Ges} \psi_{Ges} = E_{Ges} \psi_{Ges} \text{ mit } \psi_{ges} = \psi_k \psi_e$$

$$\rightarrow E_{Ges} = E_N + E_e + V_{kk}$$

5.4 H_2^+ -Molekölion

Als erster Schritt bei der Betrachtung der chemischen Bindung sind im folgenden die zwei energetisch tiefsten Molekölorbitale des H_2^+ -Molekölions dargestellt, wie sie durch Kombination von Atomorbitalen der beiden die Bindung eingehenden Atome entstehen:



Die Kombination von zwei atomaren Wellenfunktionen mit gleichem Vorzeichen (Fall a) führt zu einer Anhäufung von negativer Ladung zwischen den positiv geladenen Kernen und wegen der elektrostatischen Wechselwirkung zu einer Absenkung der Energie für dieses Orbital. Daher nennt man dieses Orbital ein bindendes Orbital. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass noch weitere Effekte, wie z.B. eine Schrumpfung der Orbitale und damit eine Vergrößerung der Elektronendichte in Kernnähe zur Energieabsenkung beitragen.

Die Kombination von zwei atomaren Wellenfunktionen mit verschiedenen Vorzeichen (Fall b) führt hingegen zu einem Ausschluss von negativer Ladung zwischen den Kernen (und einer Expansion der Orbitale) und insgesamt einer ungünstigeren elektrostatischen Wechselwirkung und damit einer Anhebung der Energie für dieses Orbital. Man nennt dieses Orbital deshalb antibindend.

Zur quantitativen Behandlung der chemischen Bindung gibt es zwei Ansätze:

- a) Molekölorbital-(MO)-Methode
- b) Valence Band (VB)-Methode

Diese beiden Methoden werden in den nächsten Kapiteln ausführlich behandelt.

5.4.1 Variationsmethode

Wenn die exakte Wellenfunktion des Systems nicht bekannt ist nimmt man eine Testfunktion Ψ_{Test} an, die die Randbedingungen erfüllt. Mit dieser Testfunktion kann ein Energiewert W für das System berechnet werden. Dieser Wert W ist nach dem Variationstheorem:

$$W = \frac{\langle \psi_{test} | \hat{H} | \psi_{test} \rangle}{\langle \psi_{test} | \psi_{test} \rangle} \geq E_0$$

immer größer, bestenfalls aber gleich der wahren Energie des Systems E_0 . \hat{H} ist der Hamilton-Operator des Systems:

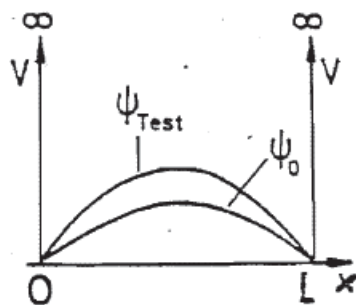
$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0$$

Die Effizienz der Methode soll am Beispiel des Teilchens im Kasten demonstriert werden. Für den Grundzustand des Teilchens im Kasten gilt:

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}$$
$$E_0 = \frac{h^2}{8mL^2} = 0,125 \frac{h^2}{mL^2}$$

Eine Parabel ist eine Näherung für ψ_0 :

$$\psi_{test} = x(L - x)$$



Der Hamilton-Operator für das Teilchen im Kasten lautet:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

Damit können die Integrale wie folgt berechnet werden:

a)

$$\langle \psi_{test} | \hat{H} | \psi_{test} \rangle = \int_0^L [x(L-x)] \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) [x(L-x)] dx = \int_0^L [x(L-x)] \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) (-2) dx = \hbar^2 m 0 L L x - x^2 dx$$

$$= \frac{\hbar^2}{m} \left[\frac{L}{2} x^2 - \frac{1}{3} x^3 \right]_0^L = \frac{\hbar^2}{m} \left[\frac{L^3}{2} - \frac{L^3}{3} \right] = \frac{\hbar^2 L^3}{m \cdot 6}$$

b) $\langle \psi_{test} | \psi_{test} \rangle = \int_0^L [x(L-x)]^2 dx = \frac{L^5}{30}$

Daraus folgt für die Energie W :

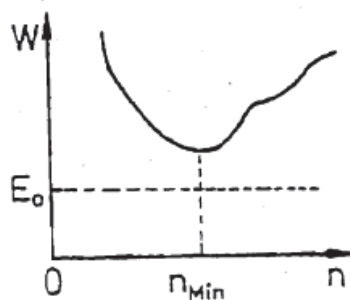
$$W = \frac{\hbar^2 L^3 \cdot 30}{6m \cdot L^5} = \frac{5}{4\pi^2} \frac{\hbar^2}{mL^2} = 0,1266 \frac{\hbar^2}{mL^2}$$

Der Vergleich dieses Wertes mit der exakten Energie zeigt einen Fehler von 1,3%. Es ist zu beachten, dass das Ergebnis dieser Methode stark von der Wahl der Testfunktion abhängt. Die Testfunktion soll durch das Einführen von einem Parameter noch weiter optimiert werden:

$$\Psi_{test} = x^n (L-x)^n$$

Die resultierende Energiefunktion $W(n)$ wird dann bezüglich n minimiert:

$$\frac{\partial W(n)}{\partial n} = 0$$



Der Energiewert $W(n_{min})$ ist dann die beste Näherung, die diese Testfunktion für die Energie liefern kann. Als Testfunktion kann eine Linearkombination von bekannten Funktionen benutzt werden. (z.B. LCAO-MO)

$$\Psi_{test} = c_1^n f_1 + c_2^n f_2 + c_3^n f_3 + \dots = \phi(k)$$

$$f_i = 1s, 2s, 2p, 3s, \dots$$

$$k = c_1, c_2, c_3, \dots$$

Dann ist die Energie

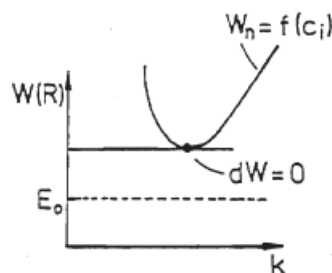
$$W_n(k) = \frac{\langle \phi(k) | \hat{H} | \phi(k) \rangle}{\langle \phi(k) | \phi(k) \rangle} \geq E_n$$

Die Optimierung der c_i -Werte erfolgt mit dem Rayleigh-Ritz-Verfahren:

$$dW = + \frac{\partial W}{\partial c_1} dc_1 + \frac{\partial W}{\partial c_2} dc_2 + \frac{\partial W}{\partial c_3} dc_3 + \dots = 0$$

Dabei wird das Minimum der Funktion $W = f(c_i)$ ermittelt. Separiert man die Differentialgleichung nach den einzelnen Koeffizienten, erhält man:

$$\frac{\partial W}{\partial c_1} = 0, \frac{\partial W}{\partial c_2} = 0, \dots$$



Um die Koeffizienten c_1 zu erhalten, müssen die Säkulargleichungen aufgestellt und gelöst werden:

$$\sum_i c_i (H_{ik} - WS_{ik}) = 0$$

wobei für nicht-triviale Lösungen die Säkulardeterminante gleich Null sein muss:

$$\det |H_{ik} - WS_{ik}| = 0$$

Die Lösungen dieser Determinante liefern die Energiewerte W_i . Die Variationsmethode soll am Beispiel eines zwei-atomigen Moleküls AB mit der Wellenfunktion

$$\phi = c_A f_A + c_B f_B$$



veranschaulicht werden. Durch Einsetzen der Wellenfunktion ϕ in das Variationstheorem folgt:

$$W = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\langle c_A f_A + c_B f_B | \hat{H} | c_A f_A + c_B f_B \rangle}{\langle c_A f_A + c_B f_B | c_A f_A + c_B f_B \rangle}$$

$$= \frac{c_A^2 \langle f_A | \hat{H} | f_A \rangle + c_B^2 \langle f_B | \hat{H} | f_B \rangle + 2c_A c_B \langle f_A | \hat{H} | f_B \rangle}{c_A^2 \langle f_A | f_A \rangle + c_B^2 \langle f_B | f_B \rangle + 2c_A c_B \langle f_A | f_B \rangle}$$

Da f_A und f_B orthonormiert sind, vereinfacht sich die obige Gleichung zu:

$$W = \frac{c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}}{(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S)}$$

mit

$$H_{AA} = \langle f_A | \hat{H} | f_A \rangle = \alpha \text{ Coulombintegral}$$

$$H_{AB} = \langle f_A | \hat{H} | f_B \rangle = \alpha \text{ Resonanzintegral}$$

$$S = \langle f_A | f_B \rangle \text{ Überlappintegral}$$

Die Minimierung von W erfolgt gemäß

$$dW = \left(\frac{\partial W}{\partial c_A} \right)_{c_B} dc_A = \left(\frac{\partial W}{\partial c_B} \right)_{c_A} dc_B = \frac{Z(\text{Zähler})}{N(\text{Nenner})}$$

und es muss deshalb gelten:

$$\frac{\partial W}{\partial c_A} = \frac{\partial W}{\partial c_B} = 0$$

Einsetzen liefert:

$$2c_A H_{AA} + 2c_B H_{BB} - (2c_A + 2c_B S)W = 0$$

Demnach gilt auch für c_B :

$$\rightarrow \frac{\partial W}{\partial c_A} = \frac{\frac{\partial Z}{\partial c_A} N - \frac{\partial N}{\partial c_A} Z}{N^2} = \left(\frac{\partial Z}{\partial c_A} - \frac{\partial N}{\partial c_A} \frac{Z}{N} \right) \frac{1}{N} = 0$$

$$\rightarrow \frac{\partial Z}{\partial c_A} - \frac{\partial N}{\partial c_A} \frac{Z}{N} = 0$$

$$2c_B H_{BB} + 2c_A H_{AB} - (2c_B + 2c_A S)W = 0$$

Durch Umformen erhält man ein homogenes Gleichungssystem, nämlich die Säkulargleichungen:

$$c_A(H_{AA} - W) + c_B(H_{AB} - SW) = 0$$

$$c_A(H_{AB} - SW) + c_B(H_{BB} - SW) = 0$$

Aus den Lösungen dieses Gleichungssystems können die Koeffizienten c_A und c_B berechnet werden. Nichttriviale Lösungen erhält man durch Nullsetzen der Säkular determinanten:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - W & H_{AB} - SW \\ H_{BA} - SW & H_{BB} - W \end{vmatrix} = 0$$

Auflösen nach W liefert die Energien W_1 und W_2 :

$$(H_{AA} - W)(H_{BB} - W) - (H_{BA} - SW)^2 = 0$$

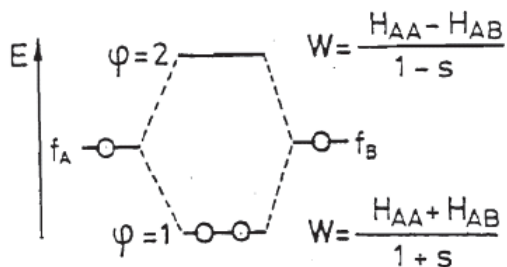
Für ein homonukleares Molekül gilt: $H_{AA} = H_{BB}$ und damit

$$W_{1,2} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

Demzufolge kann man das Energieschema für ein homonukleares Molekül aufstellen:

$$\phi_1 = N(c_A f_A + c_B f_B) = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}(f_A + f_B)$$

$$\phi_2 = N(c_A f_A - c_B f_B) = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}(f_A - f_B)$$



Für das Resonanzintegral gilt: $H_{AB} \leq 0$

ϕ_1 stellt das bindende und ϕ_2 das antibindende Orbital dar. Nun können die Koeffizienten c_A und c_B durch Einsetzen der Energiewerte in die Säkulargleichungen berechnet werden:

$$c_{A1} \left(H_{AA} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \right) + c_{B1} \left(H_{AB} - S \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \right) = 0$$

$$\rightarrow c_{A1}(H_{AA} - H_{AA}S - H_{AA} - H_{AB}) + c_{B1}(H_{AB} + H_{AB}S - H_{AA}S - H_{AB}S) = 0$$

$$\rightarrow c_{A1}(H_{AA}S - H_{AB}) - c_{B1}(H_{AA}S - H_{AB}) = 0$$

$$\rightarrow c_{A1} = c_{B1}$$

entsprechend aus

$$c_{A2} \left(H_{AA} - \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} \right) + c_{B2} \left(H_{AB} - S \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} \right) = 0$$

erhält man: $c_{A2} = -c_{B2}$

Normierung der Funktionen ϕ_1 und ϕ_2 :

$$\phi_1 = N_1(f_A + f_B)$$

$$\phi_2 = N_2(f_A - f_B)$$

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = N_1^2 \langle f_A + f_B | f_A + f_B \rangle = 1$$

$$\rightarrow N_1^2 (\langle f_A | f_A \rangle + \langle f_B | f_B \rangle + 2 \langle f_A | f_B \rangle) = 1$$

$$\rightarrow N_1^2 = \frac{1}{2(1+S)} \rightarrow N_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$\langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = N_2^2 \langle f_A - f_B | f_A - f_B \rangle = 1$$

$$\rightarrow N_2^2 (\langle f_A | f_A \rangle + \langle f_B | f_B \rangle - 2 \langle f_A | f_B \rangle) = 1$$

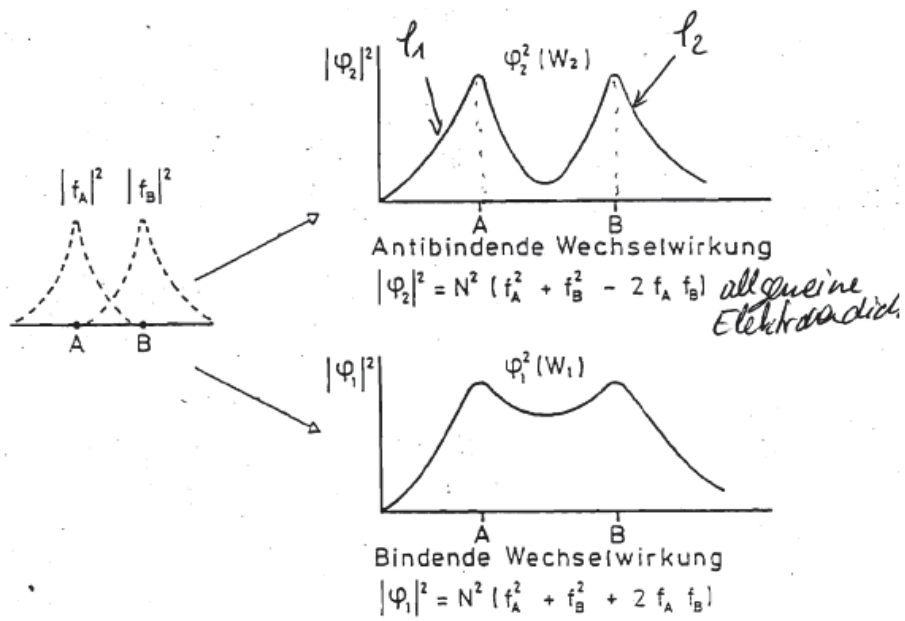
$$\rightarrow N_2^2 = \frac{1}{2(1-S)} \rightarrow N_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

Damit gilt für die Funktionen ϕ_1 und ϕ_2 :

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (f_A + f_B)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (f_A - f_B)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte dieser Funktionen lässt sich graphisch darstellen:

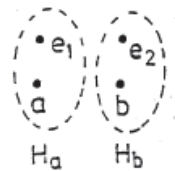


Es ist zu erkennen, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte zwischen den Kernen bei ϕ_1 viel größer ist als beim ϕ_2 -Orbital

5.5 Valence-Bond Methode

Dieses Modell wurde von Heitler und London 1927 entwickelt und später von Slater und Pauling erweitert. Als Modell für H_2 dienen zwei nicht wechselwirkende H-Atome. Wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen können folgende Funktionen aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} f_1 &= 1s_a(1)1s_b(2) \\ f_2 &= 1s_a(2)1s_b(1) \end{aligned}$$



Als Testfunktion für die Variationsrechnung wird die Linearkombination von f_1 und f_2 gewählt:

$$\Psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 = c_1 [1s_a(1)1s_b(2)] + c_2 [1s_a(2)1s_b(1)]$$

Aus dem Variationsansatz erhält man die Säkulardeterminante:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - WS_{11} & H_{12} - WS_{12} \\ H_{21} - WS_{21} & H_{22} - WS_{22} \end{vmatrix} = 0$$

für homonukleare Moleküle gilt:

$$H_{11} = H_{22} = \langle f_1 | \hat{H} | f_1 \rangle$$

$$S_{11} = S_{22} = \langle f_1 | f_1 \rangle = 1$$

$$H_{12} = H_{21}$$

$$S_{12} = S_{21}$$

Damit erhält man für die Energie W :

$$W_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$W_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

und für die Koeffizienten bei W_1 : $c_1 = c_2$ und bei W_2 : $c_1 = -c_2$

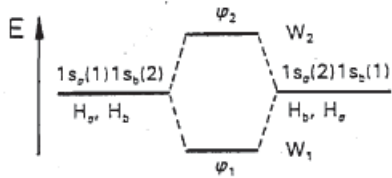
Für die Funktionen gilt (nach der Normierung):

mit

$$S_{12} = \langle f_1 | f_2 \rangle = \langle 1s_a(1)1s_b(2) | 1s_a(2)1s_b(1) \rangle = \langle 1s_a(1) | 1s_b(1) \rangle \langle 1s_a(2) | 1s_b(2) \rangle = S_{ab}^2$$

und

$$f_1 \pm f_2 = 1s_a(1)1s_b(2) \pm 1s_a(2)1s_b(1)$$



Kein reines 1s-Niveau

Linearkombination von 2 H-Atomen H_a und H_b , die nicht wechselwirken und ununterscheidbar sind.

Die VB-Behandlung ergibt für $D_e = 3,20 \text{ eV}$ und $R_e = 0,80 \text{ \AA}$, die MO-Behandlung liefert für $D_e = 3,49 \text{ eV}$ und $R_e = 0,79 \text{ \AA}$, experimentell erhält man $D_e = 4,75 \text{ eV}$ und $R_e = 0,74 \text{ \AA}$.

In der obigen Abhandlung wurde nur der Ortsanteil der Wellenfunktion berücksichtigt. Unter Anwendung des Antisymmetrieprinzips erhält man mit den Spinfunktionen nach der VB-Methode für den Grundzustand von H_2 :

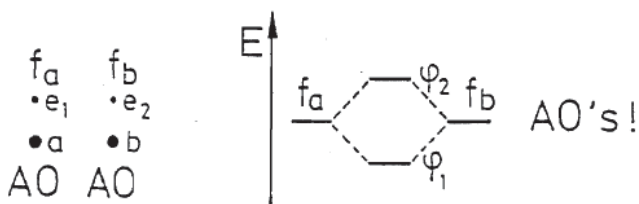
$$\Psi_{S_0}^{VB} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} (f_1 + f_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

angeregte Zustände von H_2 :

$$\Psi_{T_0}^{VB} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} (f_1 - f_2) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{bmatrix} \right\}$$

$$\Psi_{S_1}^{VB} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} (f_1 - f_2) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \right\}$$

Vergleich zum MO-Verfahren:



Die Linearkombination von Atomorbitalen liefert die entsprechenden MOs:

$$\phi_{1/2} = \frac{\phi_a \pm \phi_b}{\sqrt{2(1 \pm S_{ab})}}$$

$$\Psi_0 = \phi_1(1)\phi_1(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi_0 = N[f_a(1) + f_b(1)][f_a(2) + f_b(2)] \cdot \text{Spinfunktion}$$

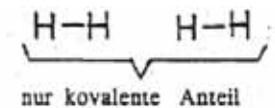
$$\Psi_0 = N[f_a(1)f_a(2) + f_b(1)f_b(2) + f_a(1)f_b(2) + f_a(2)f_b(1)] \cdot \text{Spinfunktion}$$

Im MO-Verfahren werden die ionischen Terme zu stark berücksichtigt (Anteil: 50 %). Dies ist nicht korrekt, da H_2 in H-Atome dissoziiert und im Grundzustand nicht polar vorliegt. Die Elektronenkorrelation wird unterschätzt, da 2 Elektronen am selben Atom mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten.

Der Ortsanteil der Wellenfunktion im Heitler-London-(VB)-Verfahren hat folgende Struktur:

$$\Psi_0(\text{Ortsfunktion}) = f_a(1)f_b(2) + f_a(2)f_b(1)$$

$$\Psi_0 = 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)$$



$$\rightarrow \Psi(\text{Ortsanteil}) = [f_a(1) + f_b(1)][f_a(2) + f_b(2)] + \delta[f_a(1) - f_b(1)][f_a(2) - f_b(2)]$$

Im VB-Verfahren wird der kovalente Anteil zu stark gewertet. Die Elektronenkorrelation wird überschätzt, es werden von Anfang an 2 Elektronen am gleichen Atom vermieden. Eine Verbesserung ist z.B. eine schwächere Berücksichtigung des ionischen Anteils, der Parameter δ wird wiederum durch die Variationsrechnung minimiert.

Hamilton-Operator von H_2 :

MO-Ansatz: (Hund, Mulliken, Lennard-Jones)

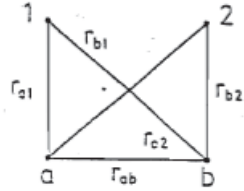
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{c}{r_{a1}} - \frac{c}{r_{b1}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{c}{r_{a2}} - \frac{c}{r_{b2}} + \frac{c}{r_{12}}$$

$$\hat{H}_{MO} = \hat{H}(H_2^+) + \hat{H}(H_2^+) + \frac{c}{r_{12}}$$

VB-Ansatz: (Heitler, London, Slater, Pauling)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{c}{r_{a1}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{c}{r_{b2}} - \frac{c}{r_{a2}} - \frac{c}{r_{b1}} + \frac{c}{r_{12}}$$

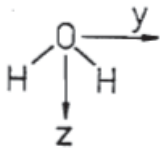
$$\hat{H}_{VB} = \hat{H}(H_a) + \hat{H}(H_b) - \frac{c}{r_{a2}} - \frac{c}{r_{b1}} - \frac{c}{r_{12}}$$



6 Polyatomare Moleküle, LCAO-MO, Gruppentheorie und Symmetriebetrachtungen

6.1 SCF-MO für H_2O

H_2O :



AO's:

O	:	1s, 2s, 2p _x , 2p _y ,	7
2p _z			
H ₁	:	1s	
H ₂	:	1s	

Basisfunktionen

minimaler Basissatz (MBS) für LCAO-MO

Für die Molekülorbitale gilt allgemein:

$$\phi_\mu = \sum_{i=1}^{\pi} c_{\mu i} f_i$$

In diesem Fall erhält man:

$$\phi_1 = c_{11}f_1 + c_{12}f_2 + c_{13}f_3 + \dots + c_{17}f_7 = \sum_{i=1}^7 c_{1i}f_i$$

$$\phi_2 = c_{21}f_1 + c_{22}f_2 + c_{23}f_3 + \dots + c_{27}f_7 = \sum_{i=1}^7 c_{2i}f_i$$

usw.

$$\phi_7 = c_{71}f_1 + c_{72}f_2 + c_{73}f_3 + \dots + c_{77}f_7 = \sum_{i=1}^7 c_{7i}f_i$$

Mit der Variationsrechnung erhält man 7 Säkulargleichungen. Diese haben folgende Form:

$$\sum_{i=1}^7 [(H_{ki} - S_{ki}W)c_i^\mu] = 0, k = 1, \dots, 7 \text{ für jedes } \mu$$

$$k = 1: (H_{11} - S_{11}W)c_1^\mu + (H_{12} - S_{12}W)c_2^\mu + \dots + (H_{17} - S_{17}W)c_7^\mu = 0$$

usw.

Die Säkulardeterminante hat folgende Form:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \dots & H_{17} - S_{17}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \dots & H_{27} - S_{27}W \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{71} - S_{71}W & H_{72} - S_{72}W & \dots & H_{77} - S_{77}W \end{vmatrix} = 0$$

Die Lösung dieser Säkulardeterminante liefert die Energien W_1 bis W_7 . Für jeden einzelnen Energiewert W_μ erhält man durch Einsetzen in die Säkulargleichungen je einen Satz Koeffizienten $c_{\mu i}$ mit $i = 1, \dots, 7$, der das zu W_μ gehörende Molekülorbital festlegt:

$$\phi_\mu = \sum_{i=1}^{\pi} c_{\mu i} f_i$$

Die Integrale lauten:

$$\begin{aligned} H_{ii} &= \langle f_i | \hat{H} | f_i \rangle \\ H_{ij} &= \langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle \\ S_{ii} &= \langle f_i | f_i \rangle = 1 \\ S_{ij} &= \langle f_i | f_j \rangle \end{aligned}$$

mit dem Hamiltonoperator für H_2O mit 10 Elektronen:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = \sum_{j=1}^{10} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j - \sum_{j=1}^{10} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{j\alpha}} + \sum_{j=1}^{10} \sum_{k>j}^? \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}}$$

Eine Vereinfachung der Integrale kann durch Symmetrieadaption erfolgen (SALCAO-Basis). Mit Hilfe der Gruppentheorie kann über die Integrale des Typs

$$\langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle$$

vorhergesagt werden, wann diese verschwinden. Gehören f_i und f_j zur selben irreduziblen Repräsentation der Punktgruppe des Moleküls, dann gilt:

$$\langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle \neq 0$$

ansonsten verschwindet das Integral.

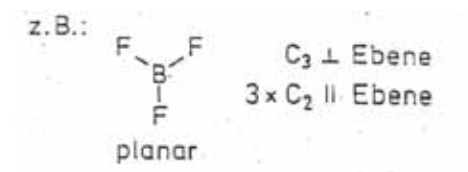
6.1.1 Kurze Einführung in die Gruppentheorie

6.1.1.1 Symmetrieelemente

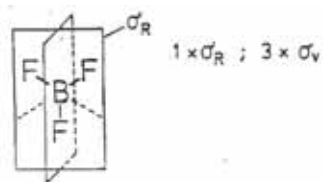
Es gibt 5 Symmetrieelemente (Operatoren), aus denen sich die Punktgruppen ableiten lassen (mit Translation => Raumgruppen).

a) Identität E : lässt das Molekül unverändert (Neutralelement)

b) Drehachse C_n : Rotation um die Achse C mit dem Winkel $\phi = \left(\frac{360}{n}\right)^\circ$



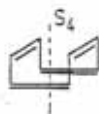
c) Spiegelebenen σ_h für horizontal, σ_v für vertikal.



d) Inversion i :



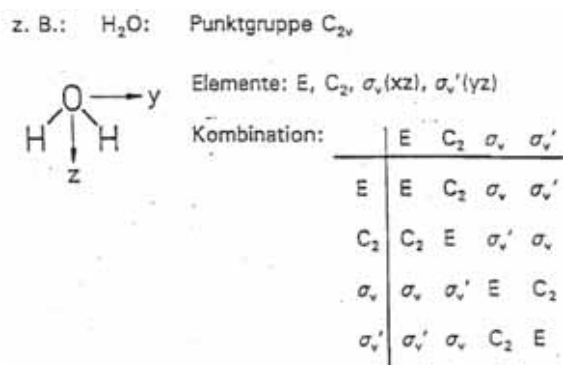
e) Drehspiegelachse S_n : zusammengesetzt aus C_n und σ_h



6.1.1.2 Gruppeneigenschaft

Ein Satz von Symmetrieeigenschaften bildet eine Gruppe, wenn die Kombination zweier Elemente wieder ein Element aus dem Satz ergibt, ein neutrales Element (E) vorhanden ist, zu jedem Element ein inverses Element existiert und das Assoziativgesetz gilt.

Die Punktgruppe kann mit dem Schönfließdiagramm ermittelt werden.



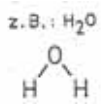
Zu jeder Gruppe gibt es irreduzible Repräsentationen (IRREP's, Rassen). Diese zeigen analoges Verhalten wie die Gruppe auch. In der Charaktertafel werden die Charaktere für die IRREP's dargestellt. Die Charaktere sind die Eigenwerte der Symmetrieeoperatoren, z.B. bei deren Anwendung auf die Orbitalfunktionen.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	
A_1	1	1	1	1	$E 2p_{y0} = 1 \cdot 2p_{y0}$
A_2	1	1	-1	-1	$C_2 2p_{y0} = -1 \cdot 2p_{y0}$
B_1	1	-1	1	-1	$\sigma_v 2p_{y0} = -1 \cdot 2p_{y0}$
B_2	1	-1	-1	1	$\sigma_v' 2p_{y0} = 1 \cdot 2p_{y0}$

IRREP's (Rassen) Charaktere \Rightarrow Orbital $2 p_{y0}$ transformiert wie b_2

6.1.1.3 Symmetrieadaptierte Orbitale (SALCAO's)

Die Molekülorbitale zeigen dieselben Symmetrieeigenschaften wie das Molekül. Diese MO's setzen sich aus Atomorbitalen oder symmetrieadaptierten AO's zusammen.



Beide H-Atome besitzen bezüglich der C_{2v} -Gruppe keine Symmetrie. Die symmetrische bzw. antisymmetrische Linearkombination der H_{1s} -AO's zeigt entsprechendes Symmetrieverhalten.

Basisfunktion	f_1	f_2	f_3	f_5	f_7	f_4	f_6
Orbital	$1s_0$	$2s_0$	$2p_{z0}$	$2p_{y0}$	$2p_{x0}$	$1s_{H1} + 1s_{H2}$	$1s_{H1} - 1s_{H2}$
E	1	1	1	1	1	1	1
C_{2v}	1	1	1	-1	-1	1	-1
σ_v	1	1	1	-1	1	1	-1
σ_v'	1	1	1	1	-1	1	1
IRREP	a_1	a_1	a_1	b_2	b_1	a_1	b_2

Die symmetrieadaptierten Orbitale haben folgende Form:

$f_1 = 1s_0$	a_1
$f_2 = 2s_0$	a_1
$f_3 = 2p_{z0}$	a_1
$f_4 = 1s_{H1} + 1s_{H2}$	a_1
$f_5 = 2p_{y0}$	b_2
$f_6 = 1s_{H1} - 1s_{H2}$	b_2
$f_7 = 2p_{x0}$	b_1

allgemein gilt:

$$H_{ij} = \langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle = 0 \text{ wenn } \Gamma_{f_i} \neq \Gamma_{f_j}$$

$$H_{ij} \neq 0 \text{ wenn } \Gamma_{f_i} = \Gamma_{f_j}$$

analog für S_{ij}

Voraussetzung für diese Gleichungen ist, dass der \hat{H} -Operator zur totalsymmetrischen IRREP gehört.

Für die MO-Wellenfunktionen gilt:

$$\phi_{\mu} = \sum_{i=1}^7 c_{\mu i} f_i$$

Es ergeben sich somit folgende LCAO-MO's:

$$\phi_1 = c_{11}f_1 + c_{12}f_2 + c_{13}f_3 + c_{14}f_4$$

$$\phi_2 = c_{21}f_1 + c_{22}f_2 + c_{23}f_3 + c_{24}f_4$$

$$\phi_3 = c_{31}f_1 + c_{32}f_2 + c_{33}f_3 + c_{34}f_4$$

$$\phi_4 = c_{41}f_1 + c_{42}f_2 + c_{43}f_3 + c_{44}f_4$$

$$\phi_5 = c_{55}f_5 + c_{56}f_6$$

$$\phi_6 = c_{65}f_5 + c_{66}f_6$$

$$\phi_7 = c_{77}f_7$$

$$\phi_1 - \phi_4: a_1$$

$$\phi_5 - \phi_6: b_2$$

$$\phi_7: b_1$$

Die Säkulardeterminante blockt aus, d. h. die 7x7-Determinante reduziert sich zu einer Blockdiagonaldeterminante:

$$\left| 7 \times 7 \right| \text{ SALCAO} \Rightarrow \begin{array}{|c|c|} \hline 4 \times 4 & \\ \hline a_1 & \\ \hline & 2 \times 2 \\ & b_2 \\ \hline & & 1 \times 1; b_1 \\ \hline \end{array}$$

Die Berechnung der Energien $W_1 - W_7$ kann so leichter durchgeführt werden. Mit den Energien erhält man die Koeffizienten $c_{\mu i}$ und somit die MO-Funktionen ϕ_{μ} .

Im H_2O -Molekül gibt es 10 Elektronen, demnach sind im Grundzustand 5 MO's besetzt. Aus einer SCF-MO-Rechnung erhält man die Koeffizienten für die besetzten 5 MO's:

$$\phi_1 = 1a_1 = 1,000(1s_o) + 0,010(2s_o) + 0,003(2p_{z_0}) - 0,004(1s_{H_1} + 1s_{H_2})$$

$$\phi_2 = 2a_1 = -0,03(1s_o) + 0,820(2s_o) + 0,130(2p_{z_0}) + 0,150(1s_{H_1} + 1s_{H_2})$$

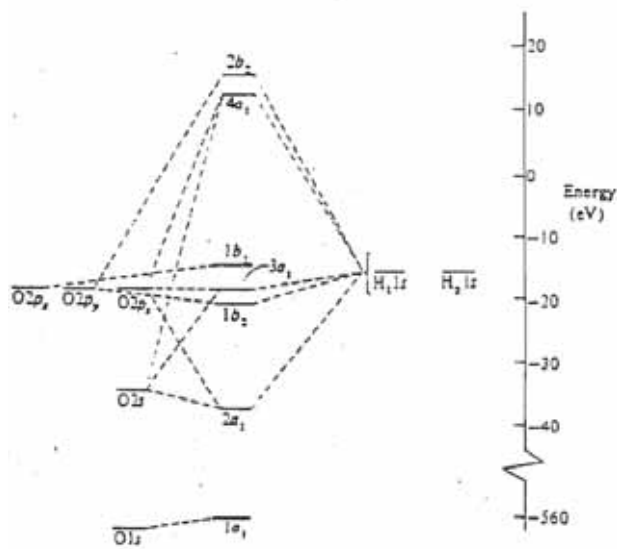
$$\phi_5 = 1b_2 = 0,620(2p_{y_0}) + 0,420(1s_{H_1} - 1s_{H_2})$$

$$\phi_3 = 3a_1 = -0,03(1s_0) - 0,500(2s_0) + 0,790(2p_{z_0}) + 0,260(1s_{H_1} + 1s_{H_2})$$

$$\phi_7 = 1b_1 = 1,000(2p_{x_0})$$

Restliche MO's: virtuelle Orbitale (nicht besetzt).

Veranschaulichung:



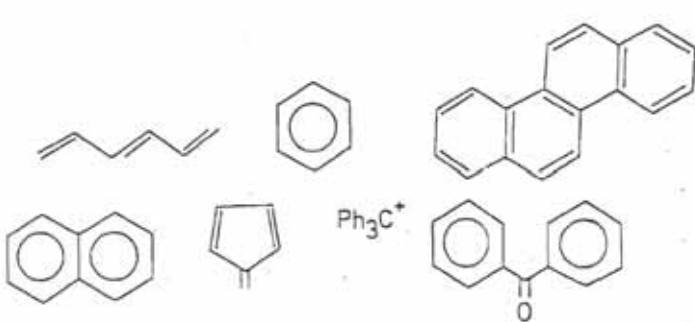
6.2 Semiempirische Verfahren

6.2.1 MO-Verfahren von E. Hückel: HMO, Näherungen und Annahmen der HMO-Theorie

1. Trennung von σ - und π -Elektronen

- σ - und π -Elektronen sind orthogonal zueinander (grobe Näherung!)
- σ -Molekülskelett wird vorausgesetzt
- π -Elektronensystem wird berechnet

Die HMO-Theorie ist demzufolge auf konjugierte, planare π -Elektronensysteme beschränkt, z.B.:

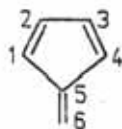


Heteroatome und Verdrillungen im π -System können durch die Störungsrechnung berücksichtigt werden.

2. LCAO-Ansatz für die Bildung der MO's

Als Basisfunktionen dienen die $2p_x$ -Orbitale der einzelnen Zentren (π -Basis).

z.B.: Fulven



Die 6 p_x -Atomorbitale werden zu MO's kombiniert:

$$\phi_j = \sum_{\mu=1}^6 c_{\mu j} f_{\mu} \quad f_{\mu} : \text{C-}2p_z\text{-AO an den Zentren } \mu = 1 - 6$$

ϕ_j : Testfunktion

3. Berechnung der Energieniveaus

Die Berechnung der Energieniveaus erfolgt mit dem linearen Variationsverfahren:

$$W = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

\hat{H} : Hückel-Hamiltonoperator

Man erhält die Säkulargleichungen und die Säkular determinante. Dabei werden folgende Näherungen für die auftretenden Integrale gemacht:

4. Überlappintegrale

Für die Überlappung der Atomorbitale an den Zentren $\mu = 1, 2, \dots, n$ gilt:

$$S_{\mu\nu} = \langle f_{\mu} | f_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu}$$

Dies ist nach der MO-Behandlung nicht korrekt, da zwischen benachbarten Zentren sicher eine Wechselwirkung zustande kommt. Dieser Fehler kompensiert sich jedoch mit anderen Näherungen.

5. Coulomb- und Resonanzintegrale

a) Coulombintegral $H_{\mu\mu}$:

$$H_{\mu\mu} = \langle f_{\mu} | \hat{H} | f_{\mu} \rangle = \alpha$$

Der Wert des Coulombintegrals ist für alle Zentren gleich. Es entspricht dem Ionisationspotential eines π -Elektrons an diesem Zentrum μ (α : negative Energie).

b) Resonanzintegral $H_{\mu\nu}$:

$$H_{\mu\nu} = \langle f_{\mu} | \hat{H} | f_{\nu} \rangle = \beta \text{ falls } \mu, \nu \text{ benachbart}$$

$$H_{\mu\nu} = 0, \text{ falls } \mu, \nu \text{ nicht benachbart}$$

Die Zentren μ und ν sind benachbart, wenn sie durch eine σ -Bindung verknüpft sind. β ist für alle C-Atome gleich. Ist $\beta < 0$, so entspricht dies einer Delokalisationsenergie. Dies ist der Energiegewinn eines Elektrons, wenn es zwischen den Zentren μ und ν delokalisiert ist.

Die Matrixelemente des Hückel-Hamiltonoperators sind demnach 0 , β und $\alpha - W$. Die Säkular determinante spiegelt die Symmetrie des Moleküls wieder.

c) Bei reinen Kohlenwasserstoffen (ohne Heteroatome) mit konjugiertem π -System sind alle $H_{\mu\mu} = \alpha$ gleich groß, also unabhängig von der Position μ im Molekül. Für $H_{\mu\nu} = \beta$ gilt das analoge. Heteroatome können durch Variation von $H_{\mu\mu}$ und $H_{\mu\nu}$ berücksichtigt werden (siehe auch HMO-Störungsrechnung).

6.2.2 HMO-Theorie am Beispiel Fulven

6.2.2.1 Säkulardeterminante

Der LCAO-MO-Ansatz ergibt:

$$D = \begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \dots & H_{16} - S_{16}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \dots & H_{26} - S_{26}W \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{61} - S_{61}W & H_{62} - S_{62}W & \dots & H_{66} - S_{66}W \end{vmatrix}$$

Bei der Hückelapproximation gilt:

$$H_{\mu\mu} = \alpha$$

$$H_{\mu\nu} = \beta \text{ falls } \mu, \nu \text{ benachbart, andernfalls } H_{\mu\nu} = 0$$

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

Die Hückeldeterminante lautet dann:

$$D_H = \begin{vmatrix} \alpha_{11} - W & \beta_{12} & 0 & 0 & \beta_{15} & 0 \\ \beta_{12} & \alpha_{22} - W & \beta_{23} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{32} & \alpha_{33} - W & \beta_{34} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{43} & \alpha_{44} - W & \beta_{45} & 0 \\ \beta_{51} & 0 & 0 & \beta_{54} & \alpha_{55} - W & \beta_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{65} & \alpha_{66} - W \end{vmatrix}$$

mit

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \dots = \alpha$$

$$\beta_{11} = \beta_{22} = \dots = \beta$$

Dividert man D_H durch β , erhält man mit folgender Abkürzung

$$-x = \frac{\alpha - W}{\beta}$$

eine Hückeldeterminante mit vereinfachter Form:

$$D_H = \begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0$$

allgemeine Schreibweise:

$$D_H = |B_{\mu\nu} - \delta_{\mu\nu} x| = 0$$

mit

$$B_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \text{für } \mu \text{ gebunden an } \nu \\ 0 & \text{für } \mu \text{ nicht gebunden an } \nu \\ 0 & \text{für } \mu = \nu \end{cases}$$

Für Fulven erhält man aus der Hückeldeterminante ein Polynom $P(x)$ sechsten Grades in x :

$$P(x) = x^6 - 6x^4 + 8x^2 - 2x - 1 = 0$$

Durch Auflösen erhält man die sechs Lösungen x_j mit $j = 1, \dots, 6$:

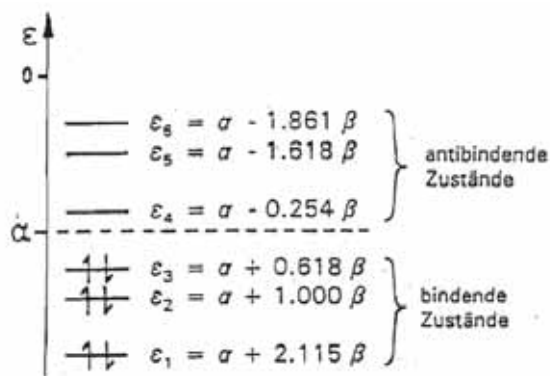
$$\begin{array}{lll} x_1 = 2,115 & x_2 = 1,000 & x_3 = 0,618 \\ x_4 = -0,254 & x_5 = -1,618 & x_6 = -1,861 \end{array}$$

Aus der Gleichung

$$-x_j = \frac{(\alpha - W_j)}{\beta}$$

erhält man die sechs Energieniveaus

$$W_j = \epsilon_j = \alpha + x_j \beta \text{ mit } \alpha < 0, \beta < 0, \alpha < \beta$$



Nach der Hückeltheorie resultiert für die Gesamt- π -Elektronenenergie unter Annahme wechselwirkungsfreier Elektronen für Fulven:

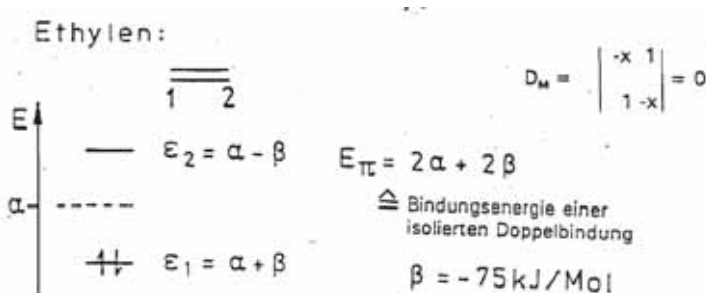
$$E_\pi = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 2\epsilon_3 = 6\alpha + 7,466 \beta$$

allgemein:

$$E_{\pi} = \sum_{j=1}^n b_j e_j \quad b_j: \text{Besetzungszahl (0,1,2)}$$

α stellt die Grenze zwischen bindenden und antibindenden MO's dar. Vergleich der π -Elektronenenergie mit Ethylen (lokalisierte Doppelbindung):

$$E_{\pi} = \sum_{j=1}^n b_j e_j$$



$$E_{\pi}(\text{Fulven}) = 6\alpha + 7,466\beta$$

$$E_{\pi}(\text{Ethylen}) = 2\alpha + 2\beta$$

Delokalisionsenergie $E_{\pi,Del}$

$$E_{\pi,Del} = E_{\pi}(\text{Fulven}) - 3E_{\pi}(\text{Ethylen}) = 6\alpha + 7,466\beta - 6\alpha - 6\beta = 1,466\beta$$

$$= -109,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Mit der Delokalisionsenergie kann die Stabilität verschiedener π -Elektronensysteme verglichen werden.

6.2.2.2 Koeffizienten der HMO-Funktion ϕ_j

Die Koeffizienten $c_{i\mu}$ erhält man aus den Säkulargleichungen. Nach der allgemeinen LCAO-MO-Theorie gilt:

$$\sum_{i=1}^n [(H_{ik} - S_{ik} W_{\mu}) c_{i\mu}] = 0$$

für $k = 1, 2, 3, \dots, n$

Nach der HMO-Theorie unter Berücksichtigung der Näherungen erhält man:

$$\sum_{i=1}^n [(B_{ik} - \delta_{ik} x_{\mu}) c_{i\mu}] = 0$$

für $k = 1, 2, 3, \dots, n$

Für die entsprechenden Energiewerte x_{μ} bei Fulven erhält man folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} -x_{\mu} c_{\mu 1} + c_{\mu 2} + c_{\mu 5} &= 0 \\ c_{\mu 1} - x_{\mu} c_{\mu 2} + c_{\mu 3} &= 0 \\ c_{\mu 2} - x_{\mu} c_{\mu 3} + c_{\mu 4} &= 0 \\ c_{\mu 3} - x_{\mu} c_{\mu 4} + c_{\mu 5} &= 0 \\ c_{\mu 1} + c_{\mu 4} - x_{\mu} c_{\mu 5} + c_{\mu 6} &= 0 \\ c_{\mu 5} - x_{\mu} c_{\mu 6} &= 0 \end{aligned}$$

Die Koeffizienten der sechs MO's erhält man, indem man das Gleichungssystem für jedes der sechs Energiewerte x_{μ} löst.

Für die Normierung der MO's gilt:

$$\begin{aligned} \phi_j &= \sum_{\mu=1}^n c_{\mu j} f_{\mu} & \langle \phi_j | \phi_j \rangle &= 0 \\ \rightarrow \left(\sum_{\mu=1}^n c_{\mu j} f_{\mu} \left| \sum_{\mu=1}^n c_{\mu j} f_{\mu} \right. \right) &= \sum_{\mu=1}^n c^2_{\mu j} \langle f_{\mu} | f_{\mu} \rangle = 1 \\ \rightarrow \sum_{\mu=1}^n c^2_{\mu j} &= 1 \end{aligned}$$

Aufgrund der Orthogonalität gilt:

$$\epsilon_i \neq \epsilon_j \Rightarrow \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \left\langle \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} f_{\mu} \left| \sum_{v=1}^n c_{v j} f_v \right. \right\rangle = \sum_{\mu=1}^n \sum_{v=1}^n c_{\mu i} c_{v j} \langle f_{\mu} | f_v \rangle = 0 \Rightarrow \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} c_{\mu j} = 0$$

Die Funktionen der sechs MO's von Fulven sind:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= +0,429f_1 + 0,385f_2 + 0,385f_3 + 0,429f_4 + 0,523f_5 + 0,247f_6 \\ \phi_2 &= \quad +0,500f_2 + 0,500f_3 \quad \quad \quad - 0,500f_5 - 0,500f_6 \\ \phi_3 &= +0,602f_1 + 0,372f_2 - 0,372f_3 - 0,602f_4 \\ \phi_4 &= -0,351f_1 + 0,280f_2 + 0,280f_3 - 0,351f_4 - 0,190f_5 + 0,749f_6 \end{aligned}$$

$$\phi_5 = -0,372f_1 + 0,602f_2 - 0,602f_3 + 0,372f_4$$

$$\phi_6 = -0,439f_1 + 0,153f_2 + 0,153f_3 + 0,439f_4 + 0,664f_5 - 0,357f_6$$

Darstellung: graphisch durch Kreise

Radien der Kreise $\propto c_{\mu j}$

Flächen der Kreise $\propto c_{\mu j}^2$

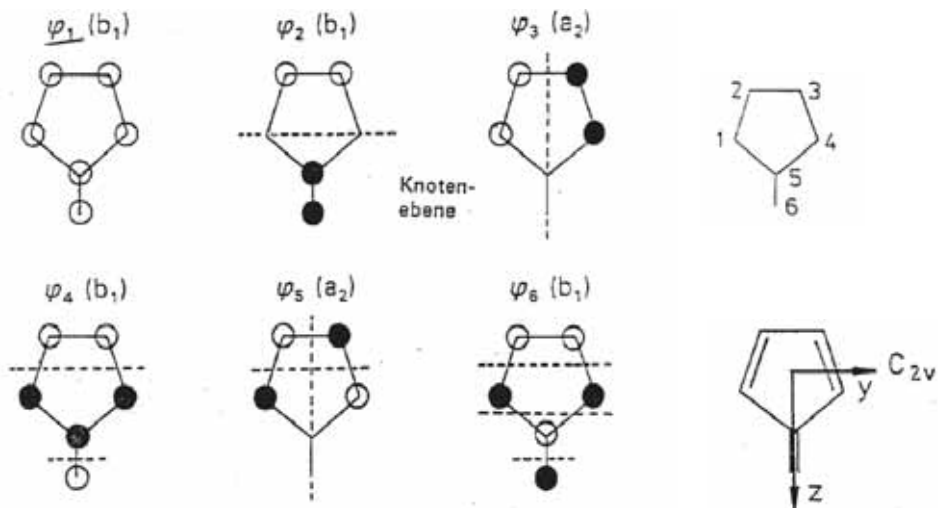
Wegen der Normierung eines jeden MO's ist die Gesamtfläche konstant für jedes MO. Da das Quadrat der Koeffizienten $c_{\mu j}^2$ proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im entsprechenden AO ist, stellen große Kreise eine hohe Elektronendichte dar und umgekehrt.

Vorzeichenkonvention: (relativ!)

positiv: nicht schraffiert

negativ: schraffiert

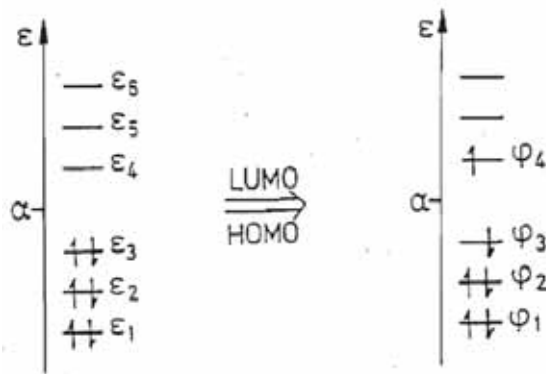
Darstellung der MO's von Fulven:



C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	$\sigma_{(x,z)}$	$\sigma_{(y,z)}$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y

	E	$C_{2(z)}$	$\sigma_{(x,z)}$	$\sigma_{(y,z)}$	Γ
ϕ_1	1	-1	1	-1	b_1
ϕ_2	1	-1	1	-1	b_1
ϕ_3	1	1	-1	-1	a_2
ϕ_4	1	-1	1	-1	b_1
ϕ_5	1	1	-1	-1	a_2
ϕ_6	1	-1	1	-1	b_1

Beispiel: Angeregter Zustand von Fulven:



Der Übergang eines Elektrons vom HOMO zum LUMO ist erlaubt, wenn das Übergangsdipolmoment μ von Null verschieden ist.

$$\mu = c \langle \phi_f | \hat{d} | \phi_i \rangle$$

ϕ_f : Endzustand
 ϕ_i : Anfangszustand
 \hat{d} : Dipoloperator

Ist das Produkt der IRREP's von ϕ_f , d und ϕ_i totalsymmetrisch, dann ist der Übergang erlaubt.

$$\Gamma_{\phi_i} = b_1^2 b_1^2 a_2^2 = A_1$$

$$\Gamma_{\phi_f} = b_1^2 b_1^2 a_2 \otimes b_1 = B_2$$

$$\Rightarrow \mu = c \langle B_2 | \Gamma_d | A_1 \rangle$$

Γ_d enthält entsprechend der drei Raumkomponenten des Dipolvektors die IRREP's der Komponenten x , y und z . Für C_{2v} sind dies $x = b_1$, $y = b_2$ und $z = a_1$. Damit kann das Übergangsdipolmoment μ nur totalsymmetrisch werden, wenn die elektromagnetische Strahlung (Licht) y -polarisiert ist, weil nur diese Komponente aus Γ_d nach b_2 transformiert.

$$\mu = c\langle B_2 | b_2 | A_1 \rangle = A_1$$

Der Übergang ist erlaubt und in y-Richtung polarisiert.

Zur Notation:

AO's und MO's erhalten Kleinbuchstaben bezüglich der IRREP's, während Zustände (Elektronenkonfigurationen) mit Großbuchstaben gekennzeichnet werden.

6.2.2.3 Ladungsordnung q_ρ

Aufgrund der Normierung

$$\langle \phi_j | \phi_j \rangle = 1$$

folgt

$$\sum_{\mu=1}^n c_{\mu j}^2 = 1$$

Unter zero differential overlap (ZDO) erhält man für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im MO ϕ_j am Zentrum ρ :

$$dW_{\rho j} = \int_{\rho} \phi_j^2 d\tau = c_{\rho j}^2$$

Der Ladungsbeitrag am Zentrum ρ eines Elektrons im MO ϕ_j ist

$$dQ_{j\rho} = e dW_{j\rho} = e c_{j\rho}^2$$

Für den Gesamtzustand müssen die Beträge der einzelnen MO's entsprechend ihren Besetzungszahlen b_j addiert werden:

$$Q_\rho = \sum_{\mu=1}^n b_j e c_{j\rho}^2 \quad b_j = 0,1,2$$

Ladungsordnung q_ρ :

$$q_\rho = \sum_{\mu=1}^n b_j c_{\mu\rho}^2$$

q_ρ ist der Betrag der π -Elektronenladung am Zentrum ρ zur Gesamt- π -Ladung.

Beispiel: Grundzustand des Fulvens:

$$q_1 = 2 * 0,429^2 + 2 * 0,602^2 = 1,092$$

$$q_2 = 2 * 0,385^2 + 2 * 0,500^2 + 2 * 0,372^2 = 1,073$$

$$q_3 = 2 * 0,385^2 + 2 * 0,500^2 + 2 * (-0,372) = 1,073$$

$$q_4 = 2 * 0,429^2 + 2 * (-0,602) = 1,092$$

$$q_5 = 2 * 0,523^2 + 2 * (-0,500)^2 = 1,047$$

$$q_6 = 2 * 0,247^2 + 2 * (-0,500)^2 = 0,623$$

$$\sum_{\rho=1}^6 q_{\rho} = 6,000 = Z_{\pi}$$

allgemein:

$$\sum_{\rho=1}^n q_{\rho} = \sum_{\rho=1}^n \sum_{\mu=1}^n b_{\mu} c_{\mu\rho}^2 = \sum_{\mu=1}^n b_{\mu} \sum_{\rho=1}^n c_{\mu\rho}^2 = \sum_{\mu=1}^n b_{\mu} = Z_{\pi}$$

Die Summe der Ladungsordnungen über alle Zentren entspricht der π -Elektronenzahl. Die Ladungsverteilung ändert sich an jedem Zentrum beim Übergang vom HOMO zum LUMO (sehr stark elektronischer Dipolübergang).

6.2.2.4 Bindungsordnung $P_{\rho\sigma}$:

$$P_{\rho\sigma} = \sum_{\mu=1}^n b_{\mu} c_{\mu\rho} c_{\mu\sigma}$$

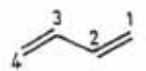
Die Bindungsordnung gibt den Grad der Delokalisierung an. Aus ihr kann auch die Bindungslänge berechnet werden.

z.B.: Butadien im Grundzustand

$$P_{12} = 0,894$$

$$P_{23} = 0,447$$

$$P_{34} = 0,894$$



Demzufolge sind die Bindungen 1 – 2 und 3 – 4 keine reinen Doppelbindungen, die Bindung 2 – 3 ist keine reine Einfachbindung.

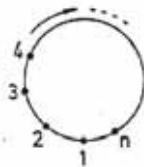
6.2.3 Rein zyklische π -Elektronensysteme

Einige Beispiele für rein zyklische π -Elektronensysteme:



1931 hat E. Hückel eine Theorie entwickelt, die Anhaltspunkte über die Stabilität von zyklischen π -Elektronensystemen gibt. In diesem Modell separiert man die π -Orbitale von den σ -Orbitalen und nimmt an, dass das σ -Gerüst planar und starr ist.

6.2.3.1 Berechnung der Energiewerte für rein zyklische π -Elektronensysteme



Für ein zyklisches System mit n Zentren kann die Hückeldeterminante folgendermaßen aufgestellt werden:

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ \left| \begin{array}{cccc} -x & 1 & 0 & 0 \dots \dots 1 \\ 1 & -x & 1 & 0 \dots \dots \dots \\ 0 & 1 & -x & 1 \dots \dots \dots \\ 0 & 0 & -1 & -x \dots \dots \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \dots \dots \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \dots \dots \dots \\ 1 & \dots \dots \dots 1 & \dots \dots \dots & -x \end{array} \right| = 0 \\ \downarrow \\ n \end{array}$$

Durch Ausmultiplizieren ergibt sich das Polynom $P(x)$:

$$P(x) = K_n x^n + K_{n-1} x^{n-1} + \dots + K_1 x = 0$$

und die allgemeine, nichttriviale Lösung dafür ist:

$$x_k = 2 \cos\left(\frac{2\pi}{n} k\right)$$

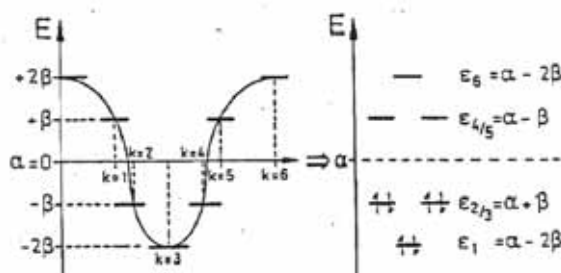
mit $k = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$ für n Zenren.

Damit erhält man für die Energiewerte E_k :

$$\epsilon_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{n}k\right)$$

mit $k = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$ für n Zenren.

Zum Beispiel können die Energiewerte für Benzol ($n = 6$) folgendermaßen aufgetragen werden:



Das Energieeigenwertschema zeigt folgende Eigenschaften:

- k gibt nicht die Energiereihenfolge an.
- Beim Vorhandensein einer dreizähligen Drehachse oder einer Achse höherer Ordnung tritt eine Entartung der Niveaus auf (z.B.: $\epsilon_{2/3}$ und $\epsilon_{4/5}$ sind bei Benzol entartet)
- Unabhängig von der Ringgröße n gilt stets:

$$\epsilon_0 = 2 \text{ d.h.: } \epsilon_0 = \alpha + 2\beta$$

Bei gerader Zentrenzahl n gilt für das höchste Energieniveau:

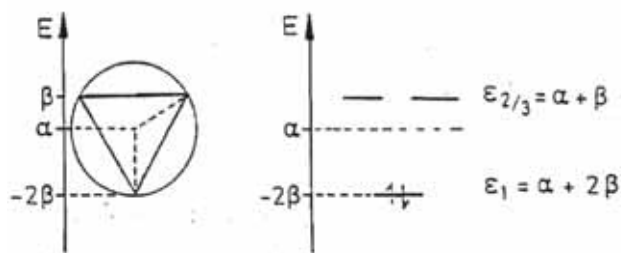
$$\epsilon_n = \alpha - 2\beta$$

- Bei gerader Zentrenzahl liegen die Energien der MO's über α symmetrisch zu denen unter α .

6.2.3.2 Zeichnerische Lösung durch geometrische Konstruktion

Hierbei zeichnet man einen Kreis mit Radius 2β um das Molekül, so dass eine Spitze des Moleküls nach unten zeigt und alle Atome auf dem Kreis liegen. Das Zentrum des Kreises setzt man gleich α .

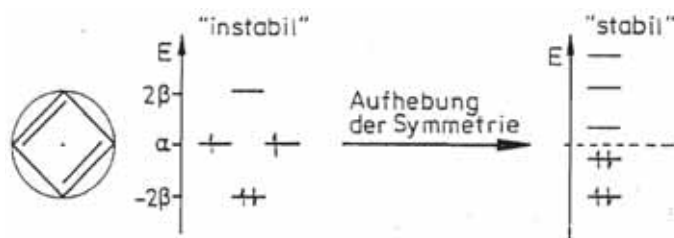
z.B. gilt für das Cyclopropenyliumion:



Mit Hilfe des Energieeigenwertschemas können Aussagen über die Stabilität der Moleküle gemacht werden. In diesem Fall füllen die 2 π -Elektronen nur das unterste Niveau. Dies ergibt eine stabile Konfiguration d.h. das Molekül ist stabil. Für das Cyclopropenylium-Radikal oder -Anion hingegen müssen die Energieniveaus ϵ_2 und ϵ_3 besetzt werden. Dies ergibt ein reaktives Diradikal, d.h. das Cyclopropenyliumradikal oder -anion ist hochreaktiv und instabil.

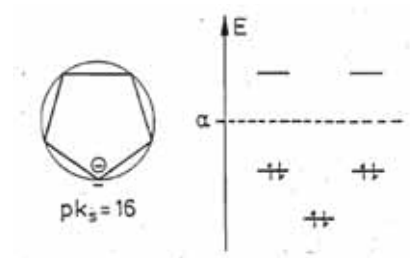
Einige andere Beispiele:

1. Cyclobutadien:

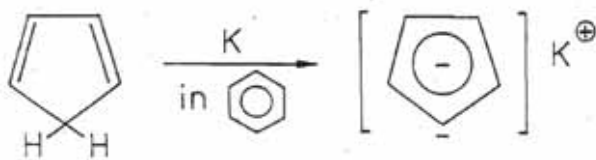


Nach diesem Modell ist Cyclobutan ein Diradikal und damit sehr reaktiv und instabil. Wenn die Symmetrie durch Substituenten aufgehoben wird, können die beiden π -Elektronen ein gemeinsames Orbital besetzen.

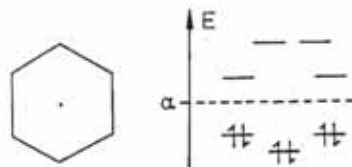
2. Cyclopentadienylanion:



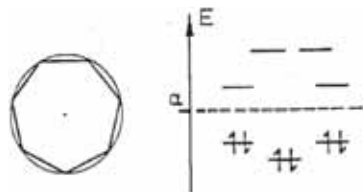
Cyclopentadien besitzt ein acides es H-Atom. Durch Umsetzung mit Kalium in Benzol kann es zu einem gelben Salz deprotoniert werden:



3. Benzol



4. Tropyliumkation:



Das Tropyliumion wurde bereits 1931 von E. Hückel postuliert, aber erst 195X synthetisiert.

Hückel-Regel:

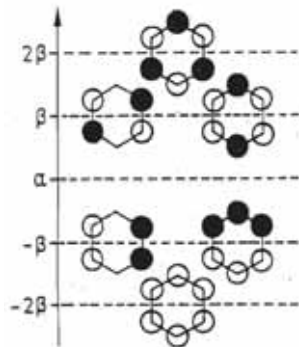
Monocyclisch konjugierte π -Systeme haben eine hohe Stabilität, wenn für die π -Elektronenzahl gilt:

$$Z_{\pi} = 2 + 4R \text{ mit } R = 0,1,2,3, \dots$$

b) Für die Wellenfunktion der zyklischen π -Systeme mit n Zentren gilt allgemein:

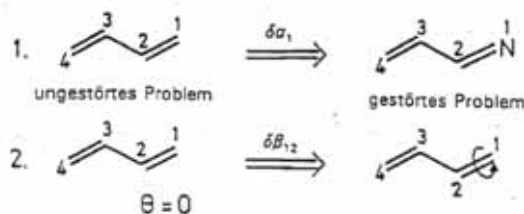
$$\phi_k = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=1}^n \exp\left[\frac{2\pi i(j-1)k}{n}\right] f_j \quad \begin{array}{l} k = 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ f_j: p_z\text{-Orbital am Zentrum } j \\ \phi_k: \text{Wellenfunktion} \end{array}$$

So erhält man alle ϕ_k , die dann zu den entsprechenden ϵ_k gehören und nach steigender Energie geordnet werden müssen, z.B. für Benzol:



HMO-Störungsrechnung

Um modifizierte π -Systeme genauer behandeln zu können, führt man die HMO-Störungsrechnung durch. Dies ist z.B. der Fall wenn ein C-Atom durch ein N-Atom substituiert wird oder eine π -Bindung verdreht wird:



Dadurch wird das π -Bindungssystem gestört. Im ersten Fall ändert sich das Coulombintegral um $\delta\alpha_1$ (unterschiedliche Elektronegativität), im zweiten Fall ändert sich das Resonanzintegral in Abhängigkeit vom Drehwinkel θ :

$$\delta\beta_{12} = f(\theta)$$

$\delta\alpha_1$ und $\delta\beta_{12}$ können in Einheiten von β ausgedrückt werden:

$$\begin{array}{l} \delta\alpha_1 = \delta\alpha_x = h_x\beta \\ \delta\beta_{12} = \delta\beta_{xy} = k_{xy}\beta \end{array}$$

h_x und k_{xy} sind Störungsparameter, die durch Anwendung der HMO-Störungsrechnung auf viele Systeme als Mittelwert der Ergebnisse ermittelt werden.

Die Energieeigenwerte ϵ_μ^0 und die Eigenfunktionen ϕ_μ für das ungestörte System lauten:

$$\epsilon_\mu^0 = \alpha + x_\mu \beta$$

$$\phi_\mu = \sum_{i=1}^n c_{\mu i} f_i$$

mit

$$\hat{H}^0$$

$$\langle f_i | \hat{H}^0 | f_i \rangle = \alpha_i = \alpha$$

$$\langle f_i | \hat{H}^0 | f_j \rangle = \beta_{ij} = \beta$$

Durchführung der Störungsrechnung für Butadien.

Für den Gesamthamiltonoperator des Systems gilt:

$$\hat{H}_{Ges} = \hat{H}^0 + \hat{h}'$$

mit

$$\langle f_i | \hat{h}' | f_i \rangle = \delta \alpha_i$$

$$\langle f_i | \hat{h}' | f_j \rangle = \delta \beta_{ij} \text{ für } (i,j) \text{ benachbart, sonst } 0.$$

Die Energiewerte ϵ_μ lassen sich aus:

$$\epsilon_\mu = \langle \phi_\mu | \hat{H}_{Ges} | \phi_\mu \rangle$$

mit Eigenfunktionen ϕ_μ :

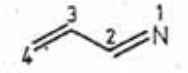
$$\phi_\mu = \sum_{i=1}^4 c_{\mu i} f_i$$

folgendermaßen ausrechnen:

$$\begin{aligned} \epsilon_\mu &= \langle \phi_\mu | \hat{H}^0 + \hat{h}' | \phi_\mu \rangle \\ &= \langle \phi_\mu | \hat{H}^0 | \phi_\mu \rangle + \langle \phi_\mu | \hat{h}' | \phi_\mu \rangle \\ &= \epsilon_\mu^0 + \left\langle \sum_{i=1}^4 c_{\mu i} f_i \left| \hat{h}' \right| \sum_{j=1}^4 c_{\mu j} f_j \right\rangle \\ &= \epsilon_\mu^0 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 c_{\mu i} c_{\mu j} \langle f_i | \hat{h}' | f_j \rangle \end{aligned}$$

i und j stehen für zwei voneinander unabhängig laufende MO's. (dummy index.)

a) Anwendung auf den ersten Fall:



Hierbei ist nur das Coulombintegral $\delta\epsilon_1$ von Interesse, da:

$$\langle f_i | \hat{h}' | f_j \rangle = 0 \text{ für } i \neq j$$

Für die Gesamtenergie gilt:

$$\begin{aligned} \epsilon_\mu &= \epsilon_\mu^0 + c_{\mu 1}^2 \langle f_i | \hat{h}' | f_j \rangle \\ \epsilon_\mu &= \epsilon_\mu^0 + c_{\mu 1}^2 h_1 \beta \end{aligned}$$

$$\text{da } \delta\alpha_x = h_x \beta = \langle f_i | \hat{h}' | f_j \rangle$$

Nun lautet die Gleichung für $\delta\epsilon_\mu$:

$$\delta\epsilon_\mu = \epsilon_\mu - \epsilon_\mu^0 = c_{\mu 1}^2 h_1 \beta$$

Die Wellenfunktionen von Butadien lauten:

$$\phi_1 = 0,372f_1 + 0,602f_2 + 0,602f_3 + 0,372f_4$$

$$\phi_2 = 0,602f_1 + 0,372f_2 - 0,372f_3 - 0,602f_4$$

$$\phi_3 = 0,602f_1 - 0,372f_2 - 0,372f_3 + 0,602f_4$$

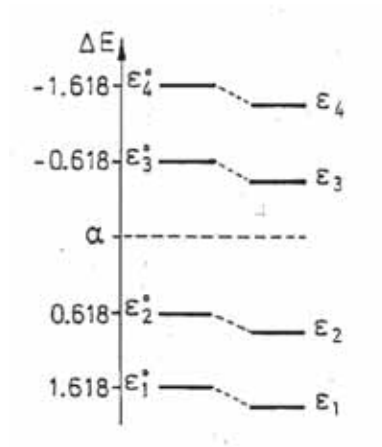
$$\phi_4 = 0,372f_1 - 0,602f_2 + 0,602f_3 - 0,372f_4$$

Durch einsetzen der Koeffizienten erhält man für $\delta\epsilon_\mu$:

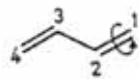
$$\begin{aligned} \delta\epsilon_1 &= \delta\epsilon_4 = (0,372)^2 h_1 \beta = 0,069 \beta \\ \delta\epsilon_2 &= \delta\epsilon_3 = (0,602)^2 h_1 \beta = 0,181 \beta \end{aligned}$$

Aus der Tabelle: $h_1 = 0,5$

Somit verändert sich das Energiediagramm folgendermaßen:



b) Anwendung auf den zweiten Fall:



Wenn die Bindung zwischen Zentren 1 und 2 gedreht wird, verändert sich der Wert für das Resonanzintegral β_{12} in Abhängigkeit vom Winkel θ :

$$\delta\beta_{12}(\theta) = k_{12}\beta = \langle f_i | \hat{h}' | f_2 \rangle$$

Mit einem einfachen Cosinus-Ansatz kann $\delta\beta_{12}$ dargestellt werden:

$$\delta\beta_{12}(\theta) = \cos\theta\beta$$

da bei

$$\begin{aligned} \theta = 0^\circ &\Rightarrow \delta\beta_{12} = \beta \\ \theta = 90^\circ &\Rightarrow \delta\beta_{12} = 0 \end{aligned}$$

Die Eigenwerte des gestörten Systems lassen sich folgendermaßen berechnen:

$$\begin{aligned} \epsilon_\mu &= \epsilon_\mu^0 + \sum_j \sum_n c_{\mu j} c_{\mu i} \langle f_j | \hat{h}' | f_i \rangle \\ \epsilon_\mu &= \epsilon_\mu^0 + 2c_{\mu 1} c_{\mu 2} \langle f_1 | \hat{h}' | f_2 \rangle \\ \Rightarrow \delta\epsilon &= \epsilon_\mu - \epsilon_\mu^0 = 2c_{\mu 1} c_{\mu 2} (+\beta)(\cos\theta - 1) \end{aligned}$$

Für $\theta = 0$ verschwindet $\delta\epsilon$, d.h. es liegt keine Störung vor. Für den Winkel $\theta = 26^\circ$ lässt sich $\delta\epsilon$ aber ausrechnen:

$$\delta\epsilon_1 = \delta\epsilon_2 = 2(0,372)(+0,602)(-0,1\beta) = -0,045 \beta$$

$$\delta\epsilon_3 = \delta\epsilon_4 = 2(0,372)(-0,602)(-0,1\beta) = +0,045 \beta$$

