

FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA
PHYSIKALISCH-ASTRONOMISCHE-FAKULTÄT



FRIEDRICH-SCHILLER-
UNIVERSITÄT
JENA

SOMMERSEMESTER 2020

Atome und Moleküle 2

STEFAN NOLTE

Inhaltsverzeichnis

1	Zeitunabhängige Störungsrechnung	3
1.1	Störungsrechnung ohne Entartung	3
1.2	Störungsrechnung mit Entartung	7
2	Der Stark-Effekt	11
2.1	Der quadratische Stark-Effekt	11
2.2	Der lineare Stark-Effekt	13
3	Zeitabhängige Störungsrechnung	15
3.1	Störungsrechnung ohne Entartung	15
3.2	Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung	20
4	Linienbreiten der Spektrallinien	23
4.1	Die natürliche Linienbreite	23
4.2	Die Dopplerverbreiterung	25
4.3	Die Stoßverbreiterung	28
5	Addition von Drehimpulsen	29
6	Physikalische Ursachen der Molekülbindung	32
7	Born-Oppenheimer Näherung	34
8	Elektronische Zustände von Molekülen	37
8.1	Exakte Behandlung des starren H_2^+ -Moleküls	37
8.2	Die LCAO-Näherung	41
8.3	Mehrelektronenmoleküle	45
8.4	Molekülzustände mit mehreren Elektronen	48
9	Rotation und Schwingung zweiatomiger Moleküle	51
10	Spektren zweiatomiger Moleküle	55

1 Zeitunabhängige Störungsrechnung

Die quantenmechanische Behandlung konservativer physikalischer Systeme beruht auf der Untersuchung der Eigenwertgleichung des Hamilton-Operators. Im Allgemeinen ist die Gleichung jedoch zu kompliziert, als dass man ihre Lösungen analytisch bestimmen könnte. Wird beispielsweise die Theorie des Wasserstoffatoms um relativistische Korrekturen (wie Magnetkräfte) erweitert, lässt sich die Schrödinger-Gleichung nicht mehr analytisch lösen. Eine der möglichen Näherungsmethoden stellt die stationäre Störungstheorie dar. Es lassen sich störungstheoretisch behandeln:

- Zeeman-Effekt
- Paschen-Back-Effekt
- Stark-Effekt
- Spin-Bahn-Kopplung + relativistische Massenzunahme
- Heliumatom
- Wasserstoffmolekül

1.1 Störungsrechnung ohne Entartung

Bei der zeitunabhängigen Störungsrechnung gilt es, das Eigenwertproblem $H|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle$ zu lösen. Dafür müssen einige Voraussetzungen getroffen werden:

1. Die Eigenwerte und -zustände des ungestörten Systems seien bekannt und diskret: $H^0|E_n\rangle = E_n^{(0)}|E_n^{(0)}\rangle$.
2. Der Hamilton-Operator sei zerlegbar in die Form: $H = H^0 + \lambda H^{\text{St}}$.
3. Beim Grenzübergang $\lambda \rightarrow 0$ gehen die Eigenwerte und -zustände in den ungestörten Fall über: $\lim_{\lambda \rightarrow 0} |E_n(\lambda)\rangle = |E_n^{(0)}\rangle$, $\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_n(\lambda) = E_n^{(0)}$.
4. Die Eigenwerte und -zustände lassen sich in Potenzreihen entwickeln:

$$|E_n(\lambda)\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |E_n^{(i)}\rangle, \quad E_n(\lambda) = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^{(i)}. \quad (1.1)$$

Weiterhin stehen die Vektoren $|E_n^{(i)}\rangle$ orthogonal aufeinander

$$\langle E_n^{(i)} | E_{n'}^{(i)} \rangle = \delta_{nn'}. \quad (1.2)$$

Das Ziel ist es nun, die verschiedenen Ordnungen der $E_n^{(i)}$ und $|E_n^{(i)}\rangle$ zu berechnen. Die Potenzreihenentwicklung sieht folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} E_n(\lambda) &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ |E_n(\lambda)\rangle &= |E_n^{(0)}\rangle + \lambda |E_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |E_n^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (1.3)$$

Unter der Annahme, dass näherungsweise $\langle E_n^{(0)} | E_n^{(0)}(\lambda) \rangle \approx 1$ ist, ergibt sich

$$\begin{aligned} \underbrace{\langle E_n^{(0)} | E_n^{(0)}(\lambda) \rangle}_{=1} &= \underbrace{\langle E_n^{(0)} | E_n^{(0)} \rangle}_{=1} + \sum_{i=1}^{\infty} \lambda^i \langle E_n^{(0)} | E_n^{(i)} \rangle \\ \Rightarrow \langle E_n^{(0)} | E_n^{(i)} \rangle &= 0, \quad i \in \mathbb{N}. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Wird nun Gleichung (1.1) in die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung eingesetzt, ergibt sich:

$$\begin{aligned} H(\lambda) | E_n(\lambda) \rangle &= E_n(\lambda) | E_n(\lambda) \rangle \\ (H^0 + \lambda H^{\text{St}}) \left[\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i | E_n^{(i)} \rangle \right] &= \left[\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^{(i)} \right] \left[\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i | E_n^{(i)} \rangle \right]. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Es wird verlangt, dass diese Gleichung für kleine, aber beliebige λ erfüllt ist. Der Koeffizientenvergleich liefert dann:

$$\begin{aligned} \lambda^0: H^0 | E_n^{(0)} \rangle &= E_n^{(0)} | E_n^{(0)} \rangle \\ \lambda^1: (H^0 - E_n^{(0)}) | E_n^{(1)} \rangle + (H^{\text{St}} - E_n^{(1)}) | E_n^{(0)} \rangle &= 0 \\ \lambda^2: (H^0 - E_n^{(0)}) | E_n^{(2)} \rangle + (H^{\text{St}} - E_n^{(1)}) | E_n^{(1)} \rangle - E_n^{(2)} | E_n^{(0)} \rangle &= 0 \\ \lambda^k: (H^0 - E_n^{(0)}) | E_n^{(k)} \rangle + (H^{\text{St}} - E_n^{(1)}) | E_n^{(k-1)} \rangle - E_n^{(2)} | E_n^{(k-2)} \rangle - \dots - E_n^{(k)} | E_n^{(0)} \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Es folgt nun die sukzessive Berechnung der verschiedenen Störungsordnungen für die Energien und Zustände.

Berechnung der Energiekorrektur 1. Ordnung

Wird die Gleichung für λ^1 auf $\langle E_n^{(0)} |$ projiziert, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \lambda^1: (H^0 - E_n^{(0)}) | E_n^{(1)} \rangle + (H^{\text{St}} - E_n^{(1)}) | E_n^{(0)} \rangle &= 0 \\ \Leftrightarrow \langle E_n^{(0)} | H^0 - E_n^{(0)} | E_n^{(1)} \rangle + \langle E_n^{(0)} | H^{\text{St}} - E_n^{(1)} | E_n^{(0)} \rangle &= 0 \\ \Leftrightarrow \underbrace{\langle E_n^{(0)} | H^0 | E_n^{(1)} \rangle}_{=0} - \underbrace{\langle E_n^{(0)} | E_n^{(0)} | E_n^{(1)} \rangle}_{=0} + \langle E_n^{(0)} | H^{\text{St}} - E_n^{(1)} | E_n^{(0)} \rangle &= 0 \\ \Leftrightarrow \langle E_n^{(0)} | H^{\text{St}} - E_n^{(1)} | E_n^{(0)} \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (1.6)$$

Dabei wurde im dritten Schritt der ungestörte Hamiltonian auf den linken Eigenzustand angewandt, das resultierende Skalar wird aus dem Skalarprodukt herausgezogen und (1.2) wird angewandt.

Durch Umformen des Terms in (1.6) ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle E_n^{(0)} | H^{\text{St}} - E_n^{(1)} | E_n^{(0)} \rangle &= 0 \\ \Leftrightarrow \langle E_n^{(0)} | H^{\text{St}} | E_n^{(0)} \rangle - \langle E_n^{(0)} | E_n^{(1)} | E_n^{(0)} \rangle &= 0 \\ \Leftrightarrow \langle E_n^{(0)} | H^{\text{St}} | E_n^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} \langle E_n^{(0)} | E_n^{(0)} \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (1.7)$$

woraus direkt die *Energiekorrektur* in Störungsrechnung 1. Ordnung folgt:

$$E_n^{(1)} = \langle E_n^{(0)} | H^{\text{St}} | E_n^{(0)} \rangle. \quad (1.8)$$

Berechnung der Zustandskorrektur 1. Ordnung

Wird die Gleichung für λ^1 auf $\langle E_m^{(0)} |$ für $m \neq n$ projiziert, ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \lambda^1 : (H^0 - E_n^{(0)}) |E_n^{(1)}\rangle + (H^{\text{St}} - E_n^{(1)}) |E_n^{(0)}\rangle &= 0 \\
 \Leftrightarrow \langle E_m^{(0)} | H^0 - E_n^{(0)} |E_n^{(1)}\rangle + \langle E_m^{(0)} | H^{\text{St}} - E_n^{(1)} |E_n^{(0)}\rangle &= 0 \\
 \Leftrightarrow (E_m^0 - E_n^{(0)}) \langle E_m^{(0)} |E_n^{(1)}\rangle + \langle E_m^{(0)} | H^{\text{St}} |E_n^{(0)}\rangle - \langle E_m^{(0)} |E_n^{(1)}\rangle E_n^{(0)} &= 0 \\
 \Leftrightarrow \langle E_m^{(0)} |E_n^{(1)}\rangle = \frac{\langle E_m^{(0)} | H^{\text{St}} |E_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^0}. & \quad (1.9)
 \end{aligned}$$

Der Zustand $|E_n^{(1)}\rangle$ kann nach den Eigenfunktionen von H^0 entwickelt werden:

$$|E_n^{(1)}\rangle = \sum_{m=1, m \neq n}^{\infty} \langle E_m^{(0)} |E_n^{(1)}\rangle |E_m^{(0)}\rangle. \quad (1.10)$$

Wird dies in Gleichung (1.9) eingesetzt, ergibt sich daraus die *Zustandskorrektur* 1. Ordnung:

$$|E_n^{(1)}\rangle = \sum_{m=1, m \neq n}^{\infty} \frac{\langle E_m^{(0)} | H^{\text{St}} |E_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^0} |E_m^{(0)}\rangle = \sum_{m=1, m \neq n}^{\infty} \frac{H_{nm}^{\text{St}}}{E_n^{(0)} - E_m^0} |E_m^{(0)}\rangle. \quad (1.11)$$

Der Nenner von (1.11) wird Null, wenn zwei entartete Energiezustände $E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$ vorliegen. Darum ist die hergeleitete Formel nur für nicht-entartete Zustände gültig.

Berechnung der Energiekorrektur 2. Ordnung

Wird die Gleichung für λ^2 auf $\langle E_n^{(0)} |$ projiziert, ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \lambda^2 : (H^0 - E_n^{(0)}) |E_n^{(2)}\rangle + (H^{\text{St}} - E_n^{(1)}) |E_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} |E_n^{(0)}\rangle &= 0 \\
 \Leftrightarrow \langle E_n^{(0)} | \cancel{(H^0 - E_n^{(0)})} |E_n^{(2)}\rangle + \langle E_n^{(0)} | \cancel{(H^{\text{St}} - E_n^{(1)})} |E_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} \underbrace{\langle E_n^{(0)} |E_n^{(0)}\rangle}_{=1} &= 0 \\
 \Leftrightarrow E_n^{(2)} = \langle E_n^{(0)} | H^{\text{St}} |E_n^{(1)}\rangle. & \quad (1.12)
 \end{aligned}$$

Wird nun die Zustandskorrektur (1.11) in (1.12) eingesetzt ergibt sich

$$\begin{aligned}
 E_n^{(2)} &= \langle E_n^{(0)} | H^{\text{St}} \left(\sum_{m=1, m \neq n}^{\infty} \frac{\langle E_m^{(0)} | H^{\text{St}} |E_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^0} \right) |E_m^{(0)}\rangle \\
 &= \sum_{m=1, m \neq n}^{\infty} \frac{\langle E_m^{(0)} | H^{\text{St}} |E_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^0} \langle E_n^{(0)} | H^{\text{St}} |E_m^{(0)}\rangle \\
 &= \sum_{m=1, m \neq n}^{\infty} \frac{\langle E_m^{(0)} | H^{\text{St}} |E_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^0} \langle E_m^{(0)} | H^{\text{St}} |E_n^{(0)}\rangle^*. & \quad (1.13)
 \end{aligned}$$

Damit lautet die *Energiekorrektur* 2. Ordnung

$$E_n^{(2)} = \sum_{m=1, m \neq n}^{\infty} \frac{|\langle E_m^{(0)} | H^{\text{St}} | E_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{m=1, m \neq n}^{\infty} \frac{|H_{mn}^{\text{St}}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (1.14)$$

Beispiel: Harmonischer Oszillator im konstanten elektrischen Feld

Als Beispiel eines nichtentarteten Problems wird der harmonische Oszillator herangezogen, der einer linearen Störung $H^{\text{St}} = qE\hat{x}$ unterliegt. Für den ungestörten Hamilton-Operator gilt

$$H^0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2\hat{x}^2, \quad E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.15)$$

Mit dem Störterm des elektrischen Feldes ergibt sich der Hamiltonian zu

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2\hat{x}^2 + qE\hat{x}. \quad (1.16)$$

Für diesen Fall ist eine exakte Energie der Störenergie tatsächlich möglich. Dafür wird folgende Substitution vorgenommen:

$$\hat{y} = \hat{x} + \frac{qE}{m\omega^2} \Rightarrow \frac{m}{2}\omega^2\left(\hat{x} + \frac{qE}{m\omega^2}\right)^2 = \frac{m}{2}\omega^2\hat{x}^2 + qE\hat{x} + \frac{1}{2}\frac{e^2E^2}{m\omega^2} \quad (1.17)$$

Von den Energieeigenwerten wird nur ein konstanter Term abgezogen

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{y}^2 - \frac{q^2E^2}{2m\omega^2}. \quad (1.18)$$

Dieses Resultat soll nun durch Störungsrechnung überprüft werden. Dafür werden die Leiteroperatoren \hat{a} (Vernichter) und \hat{a}^\dagger (Erzeuger) zu Hilfe genommen:

$$\hat{a} = K\hat{x} + \frac{i\hat{p}}{2\hbar K}, \quad \hat{a}^\dagger = K\hat{x} - \frac{i\hat{p}}{2\hbar K}, \quad K = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}. \quad (1.19)$$

Damit ergibt sich $\hat{a} + \hat{a}^\dagger = 2K\hat{x}$. Die Leiteroperatoren wirken auf die Eigenzustände wie

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger |E_n^{(0)}\rangle &= \sqrt{n+1} |E_{n+1}^{(0)}\rangle \\ \hat{a} |E_n^{(0)}\rangle &= \sqrt{n} |E_{n-1}^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (1.20)$$

Wird dies nun in die hergeleitete Gleichung (1.8) für die Energiekorrektur eingesetzt, ergibt sich:

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \langle E_n^{(0)} | qE\hat{x} | E_n^{(0)} \rangle \\ &= \frac{qE}{2K} \langle E_n^{(0)} | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) | E_n^{(0)} \rangle \\ &= \frac{qE}{2K} \left(\langle E_n^{(0)} | \hat{a} | E_n^{(0)} \rangle + \langle E_n^{(0)} | \hat{a}^\dagger | E_n^{(0)} \rangle \right) \\ &= \frac{qE}{2K} \left(\underbrace{\sqrt{n} \langle E_n^{(0)} | E_{n-1}^{(0)} \rangle}_{=0} + \sqrt{n+1} \underbrace{\langle E_n^{(0)} | E_{n+1}^{(0)} \rangle}_{=0} \right) \\ &= 0. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Die erste Ordnung der Störungsrechnung verschwindet als. Darum ist die Betrachtung der 2. Ordnung nötig. Mithilfe von Gleichung (1.14) folgt:

$$E_n^{(2)} = q^2 E^2 \sum_{m=1, m \neq n}^{\infty} \frac{|\langle E_m^{(0)} | \hat{x} | E_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (1.22)$$

Von dieser unendlichen Summe bleiben nur zwei Terme übrig:

$$\begin{aligned} \langle E_{n+1}^{(0)} | \hat{x} | E_n^{(0)} \rangle &= \frac{1}{2K} \langle E_{n+1}^{(0)} | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | E_n^{(0)} \rangle = \frac{1}{2K} \sqrt{n+1} \\ \langle E_{n-1}^{(0)} | \hat{x} | E_n^{(0)} \rangle &= \frac{1}{2K} \langle E_{n-1}^{(0)} | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | E_n^{(0)} \rangle = \frac{1}{2K} \sqrt{n} \end{aligned} \quad (1.23)$$

Mit den Energieeigenwerten des harmonischen Oszillators ergibt sich die Energiekorrektur 2. Ordnung zu

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= q^2 E^2 \left(\frac{|\langle E_{n+1}^{(0)} | \hat{x} | E_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} + \frac{|\langle E_{n-1}^{(0)} | \hat{x} | E_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} \right) \\ &= q^2 E^2 \left(\frac{n+1}{4K^2(\hbar\omega(n+0.5-n-1.5))} + \frac{n}{4K^2(\hbar\omega(n+0.5-n+0.5))} \right) \\ &= q^2 E^2 \left(-\frac{n+1}{4K^2\hbar\omega} + \frac{n}{4K^2\hbar\omega} \right) = -\frac{q^2 E^2}{2m\omega^2}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

1.2 Störungsrechnung mit Entartung

Für die Störungsrechnung mit Entartung ist wieder die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung gesucht

$$H |E_n\rangle = (H^0 + H^{\text{St}}) |E_n\rangle = E_n |E_n\rangle. \quad (1.25)$$

Dabei sei der ungestörte Zustand f -fach entartet:

$$H^0 |E_{n_\alpha}\rangle = E_n^{(0)} |E_{n_\alpha}\rangle, \quad \text{mit } \alpha = 1, 2, 3, \dots, f. \quad (1.26)$$

Theoretisch kann nun jede Linearkombination der Basisvektoren $|E_{n_\alpha}\rangle$ ein Eigenzustand von H^0 sein, d. h. es ist unklar, aus *welcher* Linearkombination der gestörte Zustand hervorgeht.

Daher werden die folgenden Voraussetzungen modifiziert:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_{n_\alpha}(\lambda) = E_n^{(0)}, \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} |E_{n_\alpha}(\lambda)\rangle = \sum_{\beta=1}^{f_n} |E_{n_\beta}^{(0)}\rangle. \quad (1.27)$$

Im Folgenden wird sich auf den Fall $\lambda = 0$ beschränkt, was auch als nullte Ordnung Störungsrechnung bezeichnet wird. Es gilt daher

$$|E_n\rangle = \sum_{\alpha=1}^{f_n} a_\alpha |E_{n_\alpha}\rangle. \quad (1.28)$$

Die Aufgabe ist nun also die Koeffizienten a_α zu bestimmen. Wie beim nicht entarteten Fall gilt für die gestörten Zustände

$$\langle E_n | E_n \rangle = \sum_{\alpha, \beta} a_\alpha^* a_\beta \delta_{\alpha, \beta} = \sum_{\alpha=1}^f |a_\alpha|^2 = 1. \quad (1.29)$$

Werden nun (1.28) und (1.26) in (1.25) eingesetzt, ergibt sich

$$\sum_{\alpha} [E_n^{(0)} | E_{n_\alpha} \rangle + H^{\text{St}} | E_{n_\alpha} \rangle] a_\alpha = E_n \sum_{\alpha} a_\alpha | E_{n_\alpha} \rangle. \quad (1.30)$$

Wird anschließend das Skalarprodukt mit $\langle E_{n_\beta} |$ gebildet, folgt:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \left[\langle E_{n_\beta} | E_n^{(0)} | E_{n_\alpha} \rangle + \langle E_{n_\beta} | H^{\text{St}} | E_{n_\alpha} \rangle \right] a_\alpha &= E_n \sum_{\alpha} \langle E_{n_\beta} | a_\alpha | E_{n_\alpha} \rangle. \\ \sum_{\alpha} \left[E_n^{(0)} \delta_{\alpha\beta} + \langle E_{n_\beta} | H^{\text{St}} | E_{n_\alpha} \rangle \right] a_\alpha &= E_n \sum_{\alpha} a_\alpha \delta_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Mit der Abkürzung $H_{\beta\alpha}^{\text{St}} = \langle E_{n_\beta} | H^{\text{St}} | E_{n_\alpha} \rangle$ und $E_n^{(1)} = E_n - E_n^{(0)}$ lässt sich (1.31) auch schreiben als

$$\sum_{\alpha=1}^f (H_{\beta\alpha}^{\text{St}} - E_n^{(1)} \delta_{\alpha\beta}) a_\alpha = 0 \quad (\beta = 1, 2, \dots, f). \quad (1.32)$$

Es ergibt sich also ein System von f homogenen Gleichungen für die Koeffizienten a_α , d. h. die Berechnung der gestörten Zustände.

Das Gleichungssystem hat nur dann nicht-triviale Lösungen, wenn folgende Determinante verschwindet:

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \det(H_{\beta\alpha}^{\text{St}} - E_n^{(1)} \mathbb{1}) \\ &= \begin{vmatrix} H_{11}^{\text{St}} - E_n^{(1)} & H_{12}^{\text{St}} & \dots & H_{1f}^{\text{St}} \\ H_{21}^{\text{St}} & H_{22}^{\text{St}} - E_n^{(1)} & \dots & H_{2f}^{\text{St}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{f1}^{\text{St}} & H_{f2}^{\text{St}} & \dots & H_{ff}^{\text{St}} - E_n^{(1)} \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Zur Berechnung der Energien $E_n^{(1)}$ ist daher i. A. ein Polynom vom Grad f zu lösen mit f verschiedenen Lösungen. Die Störung hebt die Entartung (unter Umständen nur teilweise) auf.

Anleitung "Entartete Störungsrechnung"

1. Bestimmung der Störmatrix $\langle E_{n_\beta} | H^{\text{St}} | E_{n_\alpha} \rangle$
2. Diagonalisieren der Matrix und Bestimmen der Eigenwerte E_α und -vektoren $|E_{n_\alpha}\rangle$
3. Die gestörten Energien und Zustände sind dann gegeben durch

$$\begin{aligned} E_{n_\alpha} &= E_n^{(0)} + E_{n_\alpha}^{(1)}, \quad (\alpha = 1, 2, \dots, f) \\ |E_{n_\alpha}\rangle &= \sum_{\beta=1}^f a_{\alpha\beta} |E_{n_\beta}\rangle. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Beispiel: 2D-Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden

Im Folgenden wird der unendlich hohe Potentialtopf ausgewertet. Zur Vereinfachung wird $L_x = L_y = a$ angenommen. Der Hamilton-Operator im ungestörten Fall nimmt die Form

$$H^0 = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2) + V(x) + V(y) \quad (1.35)$$

an und lässt sich in ein eindimensionales Problem überführen mit $|\Psi\rangle = |\Psi_x\rangle |\Psi_y\rangle$. Die Eigenwerte der Energie lauten dann

$$E_{p,q} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}(p^2 + q^2), \quad p, q = 1, 2, 3, \dots \quad (1.36)$$

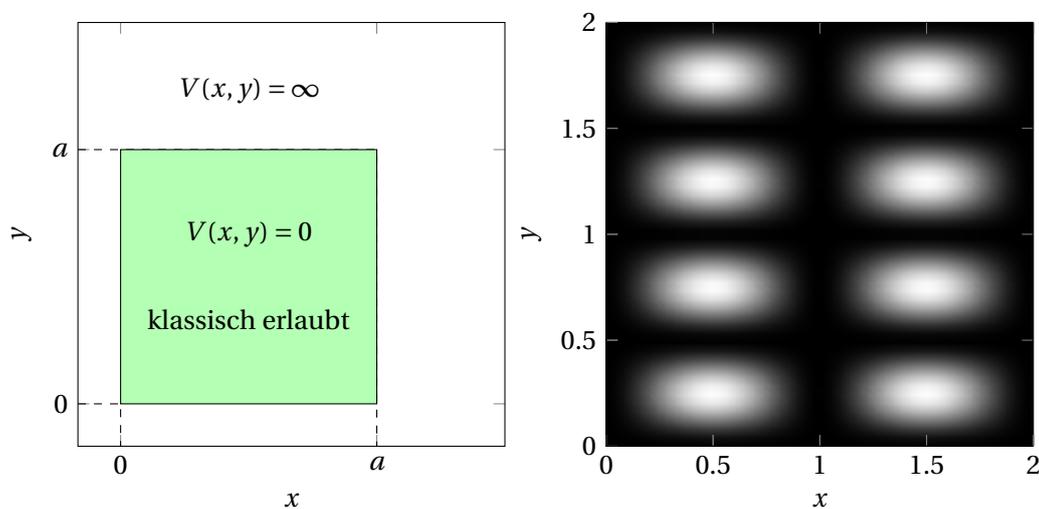


Fig. 1: Links: Potentialverlauf, Rechts: Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi(x, y)|^2$

Der Grundzustand mit $p = q = 1$ ist nicht entartet. Das nächste Energieniveau ist zweifach entartet:

$$E_{1,2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}(1^2 + 2^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}(2^2 + 1^2). \quad (1.37)$$

Die zugehörigen Wellenfunktionen lauten

$$\begin{aligned} \Psi_{1,2}(x, y) &= \frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \\ \Psi_{2,1}(x, y) &= \frac{2}{a} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{a}\right) \end{aligned} \quad (1.38)$$

Im Folgenden wird nun die Störung $V(x, y) = -K \cdot xy$, $K > 0$ betrachtet. Gemäß der Anleitung wird zunächst die Störmatrix bestimmt:

$$H = \begin{pmatrix} \langle A | H^{\text{St}} | A \rangle & \langle B | H^{\text{St}} | A \rangle \\ \langle A | H^{\text{St}} | B \rangle & \langle B | H^{\text{St}} | B \rangle \end{pmatrix} \quad (1.39)$$

Die Matrixelemente auf der Hauptdiagonalen ergeben sich zu:

$$\begin{aligned}\langle A|H^{\text{St}}|A\rangle &= -\frac{4K}{a^2} \int_0^a \int_0^a xy \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin^2\left(\frac{2\pi y}{a}\right) dx dy = -\frac{a^2 K}{4} \\ \langle B|H^{\text{St}}|B\rangle &= -\frac{4K}{a^2} \int_0^a \int_0^a xy \sin^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \sin^2\left(\frac{\pi y}{a}\right) dx dy = -\frac{a^2 K}{4} =: \lambda_1.\end{aligned}\tag{1.40}$$

Für die anderen beiden Elemente ergibt sich ebenfalls ein Wert ungleich Null:

$$\begin{aligned}\langle A|H^{\text{St}}|B\rangle &= -\frac{4K}{a^2} \int_0^a \int_0^a xy \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{a}\right) dx dy \\ &= -\frac{4K}{a^2} \left(\int_0^a x \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) dx \right)^2 \\ &= -\frac{4K}{a^2} \left(\frac{-8a^2}{9\pi^2} \right)^2 = -4Ka^2 \frac{64}{81\pi^4} =: \lambda_2.\end{aligned}\tag{1.41}$$

Die Störmatrix (1.39) ergibt sich damit zu

$$H = \begin{pmatrix} \lambda_1 & \lambda_2 \\ \lambda_2 & \lambda_1 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{vmatrix} \lambda_1 - E_n^{(1)} & \lambda_2 \\ \lambda_2 & \lambda_1 - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0\tag{1.42}$$

Aus dem Verschwinden des charakteristischen Polynoms folgen die Energieeigenwerte 1. Störungsordnung

$$\begin{aligned}E_n^{(1)} &= \{\lambda_1 + \lambda_2, \lambda_1 - \lambda_2\} \\ &= \left\{ -a^2 K \left(\frac{1}{4} + 4 \frac{64}{81\pi^4} \right), -a^2 K \left(\frac{1}{4} - 4 \frac{64}{81\pi^4} \right) \right\}\end{aligned}\tag{1.43}$$

2 Der Stark-Effekt

2.1 Der quadratische Stark-Effekt

Die stationäre Störungsrechnung lässt sich anwenden auf den Stark-Effekt im Wasserstoffatom, welcher den Einfluss eines linearen elektrischen Feldes beschreibt. Dieser wurde 1913 von JOHANNES STARK entdeckt, welcher 1919 dafür den Nobelpreis erhielt.

Zunächst wird wieder die Schrödinger-Gleichung für das ungestörte Wasserstoffatom aufgestellt

$$H^0 |nlm\rangle = E_n^{(0)} |nlm\rangle \quad \text{mit } |nlm\rangle = R_{n,l}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (2.1)$$

wobei $R_{n,l}(r)$ die Radialwellenfunktionen und Y_{lm} die Kugelflächenfunktionen sind.

Das Wasserstoffatom befindet sich nun in einem externen, homogenen elektrischen Feld mit dem Potential

$$\Phi_{\text{elektr.}} = -|\mathbf{E}|z. \quad (2.2)$$

Ein Elektron der Ladung $q = -e$ hat in diesem Potential die Energie $V^{\text{St}} = e|\mathbf{E}|z$, d. h. der Störoperator lautet

$$H^{\text{St}} = eE \cdot z. \quad (2.3)$$

Die 1s-Wellenfunktion des Grundzustandes im Wasserstoff lautet

$$\Psi_{100} = \sqrt{\frac{1}{a_B^3}} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right). \quad (2.4)$$

Damit ergibt sich die Energiekorrektur 1. Ordnung zu

$$\begin{aligned} E_{100}^{(1)} &= eE \langle \Psi_{100} | z | \Psi_{100} \rangle = \frac{eE}{\pi a_B^3} \int_{\mathbb{R}^3} z \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right) d^3r \\ &= \frac{eE}{\pi a_B^3} \int_{\mathbb{R}^3} r^3 \cos \vartheta \sin \vartheta \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right) dr d\vartheta d\varphi = 0 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Dabei verschwindet die Integration über ϑ und die Energiekorrektur verschwindet in 1. Ordnung. Das Wasserstoffatom zeigt im Grundzustand also *keinen* linearen Stark-Effekt.

Es wird daher eine Betrachtung der Energiekorrektur 2. Ordnung nötig

$$E_{100}^{(2)} = e^2 E^2 \sum_{n=1, l, m}^{\infty} \frac{|\langle \Psi_{nlm} | z | \Psi_{100} \rangle|^2}{E_{1s} - E_{nlm}}. \quad (2.6)$$

Bevor die Summe ausgeführt wird, werden im Ortsraum die Kugelflächenfunktionen betrachtet:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad z = r \cos \vartheta = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}. \quad (2.7)$$

Damit gilt aufgrund der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen

$$\langle \Psi_{nlm} | z | \Psi_{100} \rangle = \frac{\delta_{m0} \delta_{l1}}{\sqrt{3}} \int_0^\infty R_{nl}(r) r^3 R_{10} dr. \quad (2.8)$$

In der Summe tragen also nur Zustände mit $l = 1$ und $m = 0$ bei. Zur Näherung wird nur der Zustand $|\Psi_{210}\rangle$ betrachtet

$$E_{100}^{(2)} = e^2 E^2 \sum_{n=2}^\infty \frac{|\langle \Psi_{n10} | z | \Psi_{100} \rangle|^2}{E_1 - E_n} \approx e^2 E^2 \frac{|\langle \Psi_{210} | z | \Psi_{100} \rangle|^2}{E_1 - E_2}. \quad (2.9)$$

Für die Radialwellenfunktionen gilt hierbei

$$R_{10}(r) = \sqrt{\frac{4}{a_B^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right), \quad R_{21} = \sqrt{\frac{1}{6a_B^3}} \left(\frac{r}{2a_B}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right), \quad (2.10)$$

woraus sich das Matrixelement ergibt zu

$$\langle \Psi_{n10} | z | \Psi_{100} \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^\infty dr \sqrt{\frac{4}{a_B^3}} \sqrt{\frac{1}{6a_B^3}} \frac{r^4}{2a_B} \exp\left(-\frac{3r}{2a_B}\right) = \frac{2^7 \sqrt{2}}{3^5} a_B. \quad (2.11)$$

Mithilfe der Rydberg-Beziehung

$$E_1 - E_2 = -R_\infty \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3e^2}{8a_B} \quad (2.12)$$

ergibt sich die Energiekorrektur zu

$$E_{100}^{(2)} \approx -4\pi\epsilon_0 \frac{2^{18}}{3^{11}} a_B^3 E^2 \approx -4\pi\epsilon_0 \cdot 1.48 a_B^3 E^2. \quad (2.13)$$

Der Effekt wird, aufgrund der quadratischen Abhängigkeit vom elektrischen Feld auch *quadratischer* Stark-Effekt genannt.

Wird nicht nur der $|\Psi_{210}\rangle$ -Zustand, sondern auch alle übrigen betrachtet, ergibt sich¹

$$E_{100}^{(2)} \approx -4\pi\epsilon_0 \frac{9}{4} a_B^3 E^2 \approx -4\pi\epsilon_0 2.25 a_B^3 E^2. \quad (2.14)$$

Der quadratische Stark-Effekt ist *nur* für das Wasserstoffatom auf einfache Weise störungstheoretisch zu berechnen. Basierend auf der störungstheoretischen Grundformel

$$E_n^{(2)} = \sum_{m=1, m \neq n}^\infty \frac{|\langle E_m^{(0)} | H^{\text{St}} | E_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad \text{mit } H^{\text{St}} \sim z = r \cos \vartheta = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10} \quad (2.15)$$

sind jedoch einige allgemeine Aussagen möglich. Es handelt sich stets um eine Energiabsenkung, da die Atomniveaus nach oben hin enger werden. Zudem sei angemerkt, dass inner-

¹L.I. Schiff, Quantum Mechanics, MacGraw-Hill Inc. 1968, Kapitel 33

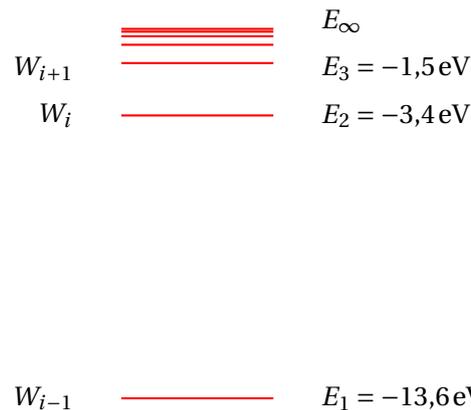


Fig. 2: Maßstabgerechte Darstellung der Energieniveaus im Wasserstoffatom

halb eines Niveaus Zustände umso weniger abgelenkt werden, je größer m_l ist. Die anschauliche Erklärung dafür ist, dass die Komponenten von beispielsweise dem Integral $\langle 2p_z | Y_{10} | 2s \rangle$ (im $2p_z$ Zustand gilt $m_l = 0$) besser überlappen als im Integral $\langle 2p_x | Y_{10} | 2s \rangle$ (im $2p_x$ Zustand ist $m_l = 1$).

Zudem weisen höhere Zustände einen größeren Stark-Effekt auf, da der Nenner kleiner wird. Physikalisch ausgedrückt bedeutet das, dass sich positive und negative Ladungen leichter im $|2p_z\rangle$ -Zustand verschieben lassen, als im $|2p_{x,y}\rangle$ -Zustand, da sich der $|2p_z\rangle$ -Zustand energetisch tiefer befindet.

Weiterhin gilt das fundamentale Prinzip, dass auch Mehrelektronenatome eine definierte Parität² Π aufweisen. Deshalb zeigen alle Atome - bis auf die angeregten Zustände des Wasserstoffatoms keinen linearen Stark-Effekt:

$$E_{n_j l m_j} = eE \langle n_j l m_j | z | n_j l m_j \rangle = eE \iiint_{\mathbb{R}^3} d^3r \underbrace{\underbrace{\Psi_{n_j l m_j}^*(\mathbf{r})}_{\text{gerade oder ungerade}} \underbrace{z}_{\text{ungerade}} \underbrace{\Psi_{n_j l m_j}(\mathbf{r})}_{\text{gerade oder ungerade}}}_{\text{ungerade}} = 0$$

2.2 Der lineare Stark-Effekt

Ohne Vorhandensein eines elektrischen Feldes sind die angeregten Zustände des Wasserstoffatoms mit demselben n hinsichtlich l entartet, d. h. sie haben dieselbe Energie. Wird nun ein externes elektrisches Feld angelegt, dann vermischen sich die Zustände mit verschiedenem l miteinander und es muss entartete Störungsrechnung durchgeführt werden³. Die resultierenden Zustände haben *keine* definierte Parität mehr und die Störungsrechnung 1. Ordnung verschwindet *nicht*.

²Die Parität bestimmt das Transformationsverhalten bei $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$

³siehe Übungsserie 3

Linearer Stark-Effekt in Alkaliatomen

Eine ähnliche Situation tritt bei hoch angeregten Alkaliatomen in den sogenannten ‘‘Rydbergzuständen’’ auf. Hierbei liegt ein ähnlicher Fall wie beim Wasserstoff vor. Das angeregte Elektron *sieht* nur eine positive Ladung im Kern.

Im nebenstehenden Bild ist der experimentelle Aufbau zum Nachweis des Stark-Effektes für hochangeregtes Lithium ($n = 15$) in ‘‘Rydbergzuständen’’ dargestellt. Drei Laser regen die Übergänge $2s \rightarrow 2p$ (671 nm), $2p \rightarrow 3s$ (813 nm) und $3s \rightarrow 15p$ (626 nm) an. Der Lithiumstrahl passiert Elektroden, welche sowohl das konstante Stark-Feld erzeugen als auch einen HV-Puls, der die Rydbergatome ionisiert zum Nachweis im Ionen-Detektor.

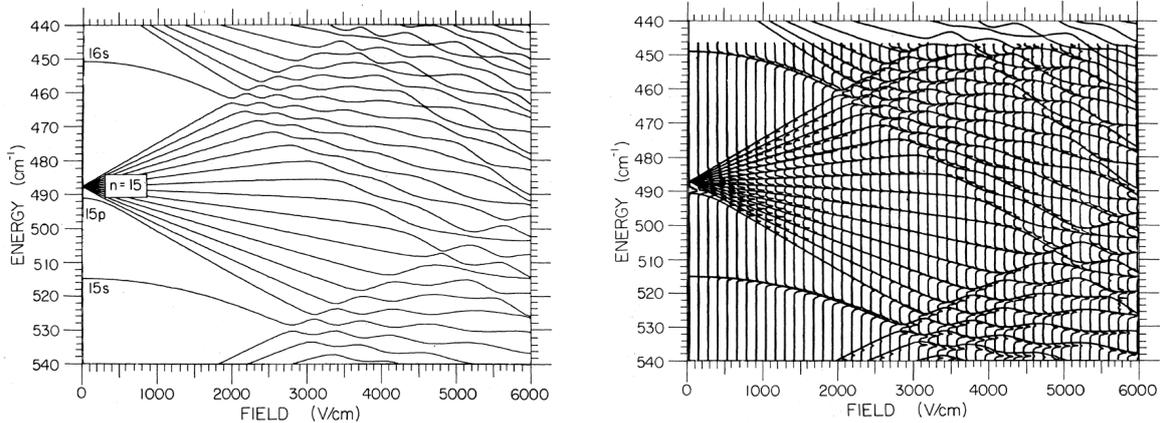
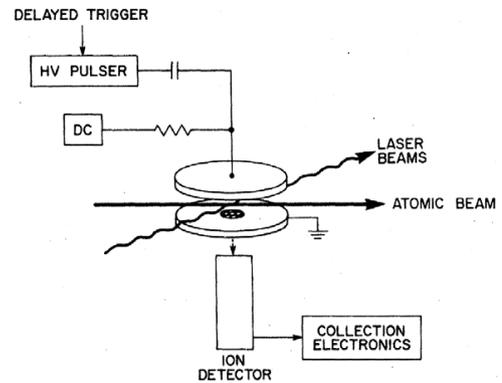
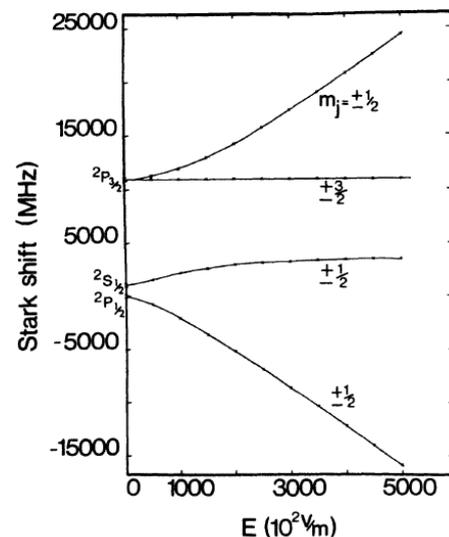


Fig. 3: Links: Berechnete Stark-Struktur für hochangeregtes Lithium in Rydbergzuständen.
Rechts: Vergleich zwischen gemessener und berechneter Stark-Struktur

Ein linearer Stark-Effekt wird für die $n = 15, l > 1$ -Niveaus beobachtet. Die *Schlangelinien* bei hohen Feldstärken entstehen durch das Prinzip der ‘‘vermiedenen Kreuzungen’’, auf das im Rahmen dieser Vorlesung nicht näher eingegangen wird. Im nebenstehenden Bild ist der Stark-Effekt im Wasserstoff für $n = 2$ dargestellt. Aufgrund der Feinstruktur und des Lamb-Shifts sind die Zustände aufgespalten. Daher liegt bei kleinen Feldstärken der quadratische Stark-Effekt vor. Wird die Energieaufspaltung durch den Stark-Effekt größer als die anderen Effekte, so dominiert der Stark-Effekt in der störungstheoretischen Entwicklung. Die Niveaus erscheinen entartet, es kommt zum linearen Stark-Effekt.



3 Zeitabhängige Störungsrechnung

3.1 Störungsrechnung ohne Entartung

Im Folgenden werden Probleme behandelt, deren Störung eine zeitabhängige Größe ist, wofür die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = H(t) |\Psi\rangle \quad (3.1)$$

gelöst werden muss. Es sei vorausgesetzt, dass die Lösungen des ungestörten Systems bekannt seien:

$$H^0 |\Psi_j\rangle = E_j |\Psi_j\rangle. \quad (3.2)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ werde eine Störung angeschaltet. Der Hamilton-Operator lautet dann

$$H(t) = H^0 + H^{\text{St}}(t) \quad \text{mit } H^{\text{St}} = \lambda H'^{\text{St}}. \quad (3.3)$$

Die Vektoren $|\Psi_j\rangle$ bilden eine Basis, weshalb der Zustand $|\Psi(t)\rangle$ in dieser Basis ausgedrückt werden kann. Es wird nun folgender Ansatz gewählt:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_j \alpha_j(t) \exp(-i\omega_j t) |\Psi_j\rangle, \quad \omega_j = \frac{E_j}{\hbar}. \quad (3.4)$$

Dabei beschreibt der Faktor $\exp(-i\omega_j t)$ die Zeitabhängigkeit des ungestörten Zustandes.

Gesucht ist nun die Wahrscheinlichkeit, das System in einem anderen Eigenzustand $|\Psi_n\rangle$ zu finden. Sie lässt sich schreiben als

$$p_n = |\langle \Psi_n | \Psi(t) \rangle|^2. \quad (3.5)$$

Wird nun der Ansatz (3.4) in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung eingesetzt, ergibt sich:

$$\begin{aligned} i\hbar \left(\sum_j \dot{\alpha}_j \exp(-i\omega_j t) |\Psi_j\rangle + \sum_j \alpha_j (-i\omega_j) \exp(-i\omega_j t) |\Psi_j\rangle \right) &= H |\Psi\rangle \\ &= H^0 |\Psi\rangle + H^{\text{St}} |\Psi\rangle = \left(H^0 \sum_j \alpha_j \exp(-i\omega_j t) + \sum_j \alpha_j \exp(-i\omega_j t) H^{\text{St}} \right) |\Psi\rangle \\ &= E_j \sum_j \alpha_j \exp(-i\omega_j t) |\Psi_j\rangle + \sum_j \alpha_j \exp(-i\omega_j t) H^{\text{St}} |\Psi_j\rangle \end{aligned} \quad (3.6)$$

Die in blau dargestellten Terme sind jeweils gleich und damit stehen auf beiden Seiten der Gleichung dieselben Summanden. Es ergibt sich somit

$$i\hbar \sum_j \dot{\alpha}_j(t) \exp(-i\omega_j t) |\Psi_j\rangle = \sum_j \alpha_j(t) \exp(-i\omega_j t) H^{\text{St}} |\Psi_j\rangle. \quad (3.7)$$

Wird nun das Skalarprodukt von (3.7) mit $\langle \Psi_f | \exp(i\omega_f t)$ gebildet, folgt aufgrund der Orthogonalität von $|\Psi_j\rangle$

$$i\hbar\dot{\alpha}_f(t) = \sum_j \langle \Psi_f | H^{\text{St}} | \Psi_j \rangle \alpha_j(t) \exp[i(\omega_f - \omega_j)t]. \quad (3.8)$$

Durch Integration nach t erhält man nun

$$\alpha_f(t) - \alpha_f(0) = -\frac{i}{\hbar} \sum_j \int_0^t \langle \Psi_f | H^{\text{St}} | \Psi_j \rangle \alpha_j(t') \exp[i(\omega_f - \omega_j)t'] dt'. \quad (3.9)$$

Als Anfangsbedingung bei $t = 0$ sei das System in einem stationären Zustand $|i\rangle$ und es gelte somit

$$\alpha_i(0) = 1, \quad \alpha_{k \neq i}(0) = 0. \quad (3.10)$$

Zudem wird eine kleine Störung angenommen, d. h. $\alpha_i(t) \approx 1$, $\alpha_{k \neq i} \approx 0$. Damit ergibt sich schließlich für die Koeffizienten $\alpha_f(t)$

$$\alpha_f(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \Psi_f | H^{\text{St}}(t') | \Psi_i \rangle \exp(i(\omega_f - \omega_i)t') dt'. \quad (3.11)$$

Diese Näherung soll im Folgenden genügen.

Harmonische Störung

Eine wichtige Konkretisierung der Wechselwirkung eines Atoms mit dem elektromagnetischen Feld ist die harmonische Störung:

$$V(t) = V \exp(i\omega t) + V^* \exp(-i\omega t), \quad (3.12)$$

das heißt für die Koeffizienten der Störung ergibt sich

$$\alpha_f(t) = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle \int_0^t e^{i(\omega_{fi} + \omega)t'} dt' + \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_f | V^* | \Psi_i \rangle \int_0^t e^{i(\omega_{fi} - \omega)t'} dt' \quad (3.13)$$

mit $\omega_{fi} = \omega_f - \omega_i$. Eine Integration ergibt gemäß (3.5) die Wahrscheinlichkeit, ein Atom im Zustand $|\Psi_f\rangle$ zu finden

$$p_{fi}(t) = |\alpha_f(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle \underbrace{\frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega}}_{\text{stimulierte Emission}} + \langle \Psi_f | V^* | \Psi_i \rangle \underbrace{\frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega}}_{\text{Absorption}} \right|^2. \quad (3.14)$$

Die einzelnen Summanden tragen nur dann etwas zur Wahrscheinlichkeit bei, wenn der Nenner nahe bei Null liegt. Für den ersten Summanden muss daher $\omega_{fi} \approx -\omega < 0$ sein, woraus folgt, dass die finale Energie $\hbar\omega_f$ geringer ist, als die initiale Energie $\hbar\omega_i$. Es handelt sich

also um einen Emissionsprozess. Umgekehrt verhält es sich beim zweiten Summanden. Dieser trägt nur bei, wenn $\omega_{fi} \approx \omega > 0$. Der finale Zustand $\hbar\omega_f$ liegt energetisch höher.

Es lässt sich zeigen, dass die Mischterme in (3.14) vernachlässigt werden können. Ohne Beweis folgt damit:

$$p_{fi}(t) = |\alpha_f(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle \underbrace{\frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega}}_{\text{stimulierte Emission}} \right|^2 + \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \Psi_f | V^* | \Psi_i \rangle \underbrace{\frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega}}_{\text{Absorption}} \right|^2. \quad (3.15)$$

Zur Vereinfachung soll im Folgenden nur die Absorption betrachtet werden. Die Überlegungen gelten analog für die Emission. Mithilfe der Beziehung

$$\begin{aligned} |\exp(ix) - 1| &= |\cos(x) - 1 + i\sin(x)| = \sqrt{(\cos(x) - 1)^2 + \sin^2(x)} = \sqrt{2 - 2\cos(x)} \\ &= \sqrt{2 - 2\left(\cos^2\frac{x}{2} - \sin^2\frac{x}{2}\right)} = \sqrt{2 - 2\left(1 - 2\sin^2\frac{x}{2}\right)} = 2\left|\sin\frac{x}{2}\right| \end{aligned}$$

lässt sich der zweite Summand aus (3.15) umformulieren zu

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^2} |\langle \Psi_f | V^* | \Psi_i \rangle|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2 &= \frac{1}{\hbar^2} |\langle \Psi_f | V^* | \Psi_i \rangle|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}t\right)}{\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}\right)^2} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} |\langle \Psi_f | V^* | \Psi_i \rangle|^2 \frac{\sin^2(\alpha t)}{\alpha^2} \end{aligned} \quad (3.16)$$

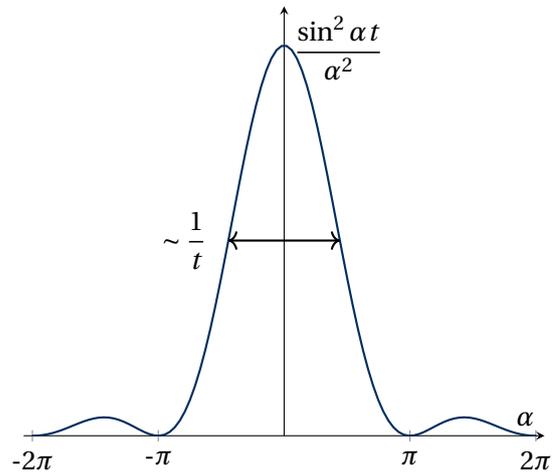
Für große Zeiten ist die nebenstehende Funktion eine Darstellung der Deltafunktion, jedoch mit

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(\alpha t)}{\alpha^2} d\alpha = \pi t, \text{ d. h.} \quad (3.17)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(\alpha t)}{\alpha^2} = \pi t \delta(\alpha). \quad (3.18)$$

Damit ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für den Absorptionsprozess im Grenzwert für unendliche Zeiten zu

$$\lim_{t \rightarrow \infty} p_{i \rightarrow f} = \frac{\pi t}{\hbar^2} |\langle \Psi_f | V^* | \Psi_i \rangle|^2 \delta\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}\right). \quad (3.19)$$



Was bedeuten hier große Zeiten, für die die Näherung $t \rightarrow \infty$ sinnvoll ist?

Die Dauer eines typischen Übergangs folgt aus der Berechnung des Matrixelementes

$\langle \Psi_f | V^* | \Psi_i \rangle$ und beträgt wenige Nanosekunden. Damit eine periodische Störung realisiert wird, muss für die Zeit

$$t > \frac{1}{|\omega_{fi}|} \approx \frac{1}{\omega} \quad (3.20)$$

gelten, d. h. für einen Übergang bei λ wäre $t \approx 1,7$ fs.

Um die Zeitdauer des Übergangs abzudecken, ist der Fall "große Zeiten" in der Regel immer erfüllt.

Unter Betrachtung von (3.19) ergibt sich, dass die Wahrscheinlichkeit $p_{if}(t)$ linear mit der Zeit wächst. Die Übergangsrates $\dot{p}_{if}(t)$ erhält man durch Division mit t . Unter der Verwendung der Identität $\delta(x) = 2\delta(2x)$ erhält man *Fermis Goldene Regel*

$$\dot{p}_{if, \text{Absorp.}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \Psi_f | V^* | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (3.21)$$

Nun muss noch V für das elektromagnetische Feld spezifiziert werden. Der Hamilton-Operator eines Elektrons im elektrischen Wechselfeld ist

$$H = \frac{\mathbf{p}_{\text{Feld}}^2}{2m} + V(r) = \frac{1}{2m_e} (\mathbf{p} + e_{\text{el}} \mathbf{A})^2 + V(r) = \underbrace{\frac{\mathbf{p}^2}{2m}}_{H^0} + \underbrace{\frac{e_{\text{el}} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}}{m_e} + \frac{e_{\text{el}}^2 \mathbf{A}^2}{2m_e}}_{H^{\text{St}}}. \quad (3.22)$$

Der Term mit quadratischer Abhängigkeit von \mathbf{A} im Störoperator lässt sich in der VIS/NIR-Spektroskopie vernachlässigen aufgrund folgender Abschätzung:

Wird ein statisches Magnetfeld angenommen, lautet das Vektorpotential $\mathbf{A} = \frac{1}{2} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})$, d. h.

$$\frac{e_{\text{el}}^2 \mathbf{A}^2}{2m_e} = \frac{e_{\text{el}}^2 (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2}{8m_e} \approx \frac{e_{\text{el}} B^2 r^2}{8m_e}. \quad (3.23)$$

Für ein B-Feld der Stärke $B = 30$ T bei $r = a_B$ ergibt sich

$$\frac{e_{\text{el}}^2 \mathbf{A}^2}{2m_e} \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ eV}. \quad (3.24)$$

Allerdings ist das typische magnetische Feld wie z. B. einer 100 W Glühbirne in 2 m Entfernung viel kleiner $B \approx 2 \cdot 10^{-8}$ T.

Für eine ebene, elektromagnetische Welle lautet das Vektorpotential

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{A_0}{2} \mathbf{E} \left[\left(e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) + \left(e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) \right] \quad \text{mit } A_0 = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2I}{c\epsilon_0}} = \frac{E_0}{\omega}. \quad (3.25)$$

Der Vektor \mathbf{E} beschreibt den Polarisationsvektor. Damit ergibt sich die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde für den Übergang $i \rightarrow f$ unter Verwendung von (3.21) zu

$$\begin{aligned} \dot{p}_{if, \text{Absorp.}} &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \left\langle \Psi_f \left| \frac{e_{\text{el}} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}}{m_e} \right| \Psi_i \right\rangle \right|^2 \cdot \delta(\omega_{fi} - \omega) \\ &= \frac{\pi e_{\text{el}}^2}{2m_e^2 \hbar^2} \frac{E_0^2}{\omega^2} |\mathbf{E} \langle \Psi_f | \mathbf{p} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(\omega_{fi} - \omega), \end{aligned} \quad (3.26)$$

wobei für den Ausdruck $V^* = \frac{e_{\text{el}} A_0}{m_e} \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{p} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ eingesetzt wurde.

Lösung in Dipolnäherung

Eine weitere wichtige Näherung ist das Vektorpotential in *Dipolnäherung*. Da die Wellenlänge des Lichtes $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ groß gegenüber der Ausdehnung des Atoms ($a_B \approx 0,05 \text{ nm}$) lässt sich die Potenzreihenentwicklung der Exponential-Funktion nach dem ersten Term abbrechen:

$$\exp(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 1 \pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots \quad (3.27)$$

$$\exp\left(\frac{2\pi}{500 \text{ nm}} 0,05 \text{ nm}\right) = 1.0006 \approx 1, \quad (3.28)$$

weshalb die Exponential-Funktion durch eins genähert werden kann. Es gilt allerdings zu beachten, dass die Dipolnäherung nicht gültig ist, wenn Röntgenstrahlung verwendet wird mit einer Wellenlänge von $\lambda = 5 - 250 \text{ pm}$ bei Übergängen in inneren Schalen.

Mit der aus der Quantenmechanik bekannten Vertauschungsrelation

$$[\mathbf{r}, H] = \frac{i\hbar}{m_e} \mathbf{p} \quad (3.29)$$

lässt sich der Impulsoperator durch den Ortsoperator ausdrücken

$$\begin{aligned} \langle \Psi_b | [\mathbf{r}, H] | \Psi_a \rangle &= (E_a - E_b) \langle \Psi_b | \mathbf{r} | \Psi_a \rangle \\ \Rightarrow \langle \Psi_b | \mathbf{p} | \Psi_a \rangle &= i m_e \omega_{ba} \langle \Psi_b | \mathbf{r} | \Psi_a \rangle. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Für den Übergang $i \rightarrow f$ erhält man schließlich eine Absorptionswahrscheinlichkeit mit $\omega_{fi} \approx \omega$

$$\dot{p}_{if, \text{Absorp.}}(t) = \frac{\pi e_{\text{el}}^2 E_0^2}{2\hbar^2} |\mathbf{E} \langle \Psi_f | \mathbf{r} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (3.31)$$

Aus diesem Ergebnis lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Die Übergangsrates hängt vom Skalarprodukt zwischen elektrischem Feldvektor \mathbf{E} und dem Dipolmoment des Atoms $\mathbf{p} = e\mathbf{r}$ ab.
- Die Absorptionswahrscheinlichkeit pro Sekunde ist zeitlich konstant.
- Gibt es kein Strahlungsfeld ($E_0 = 0$), findet kein Übergang statt.

Der Fall der *spontanen Emission* kann erst durch die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes beschrieben werden.

Zusammenhang mit den Einsteinkoeffizienten

Nach Einstein gilt für die Absorptionswahrscheinlichkeit pro Sekunde

$$\dot{p}_{if} = B_{if} \cdot w_\nu(\nu), \quad (3.32)$$

wobei B_{if} die Einsteinkoeffizienten sind und $w_\nu(\nu)$ die spektrale Energiedichte beschreibt.

Für ein isotropes Strahlungsfeld lässt sich das Skalarprodukt $\mathbf{E} \langle \Psi_f | \mathbf{r} | \Psi_i \rangle$ mit Polarisationsrichtung $\mathbf{E} \sim \hat{e}_z$ räumlich mitteln

$$\langle |\mathbf{E} \langle \Psi_f | \mathbf{r} | \Psi_i \rangle|^2 \rangle = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta |\mathbf{E} \langle \Psi_f | \mathbf{r} | \Psi_i \rangle|^2 d\vartheta d\varphi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi} = \frac{1}{3} |\langle \Psi_f | \mathbf{r} | \Psi_i \rangle|^2. \quad (3.33)$$

Die Energiedichte ist definiert als

$$w_\nu(\nu) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_0^2 \delta(\nu_{fi} - \nu) = \pi \varepsilon_0 E_0^2 \delta(\omega_{fi} - \omega), \quad (3.34)$$

wobei im zweiten Schritt wieder die Beziehung $\delta(x) = a\delta(ax)$ verwendet wurde. Durch einen Vergleich der Energiedichte (3.34) mit (3.31) ergibt sich für die Einsteinkoeffizienten der Absorption der Ausdruck

$$B_{fi} = \frac{1}{3} \frac{e_{el}^2}{2\varepsilon_0 \hbar^2} |\langle \Psi_f | \mathbf{r} | \Psi_i \rangle|^2 = B_{if}. \quad (3.35)$$

Der Einsteinkoeffizient für die spontane Emission ließe sich nur über die Quantisierung des elektrischen Feldes herleiten und ergibt sich zu:

$$A_{if} = \frac{1}{3} \frac{\omega_{if}^3}{\varepsilon_0 c^3 \pi \hbar} |\langle \Psi_f | \mathbf{r} | \Psi_i \rangle|^2. \quad (3.36)$$

Hier taucht eine zusätzliche Abhängigkeit mit ω_{fi}^3 auf, was ein Grund für die schwierige Konstruktion von UV-Lasern ist, da in diesem Frequenzbereich die spontane Emission gegenüber der stimulierten Emission überwiegt.

3.2 Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung

Auswahlregel für die magnetische Quantenzahl in elektrischer Dipolnäherung

Um die Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl herzuleiten wird nach nicht verschwindenden Termen in Gleichung (3.31) gesucht. Hierbei ist es nur nötig, das Matrixelement $\langle \Psi_f | \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} | \Psi_i \rangle$ zu betrachten. Im Wasserstoffatom sind die auftretenden Wellenfunktionen kugelsymmetrisch, weshalb es sich empfiehlt die Ortskoordinate in Kugelkoordinaten darzustellen:

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} = r(E_x \sin \vartheta \cos \varphi + E_y \sin \vartheta \sin \varphi + E_z \cos \vartheta). \quad (3.37)$$

Diese Komponenten lassen sich durch die Kugelflächenfunktionen Y_{lm} ausdrücken:

$$\sin \vartheta \cos \varphi = -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_{11} - Y_{1-1}), \quad \sin \vartheta \sin \varphi = i\sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_{11} + Y_{1-1}), \quad \cos \vartheta = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} Y_{10}.$$

Damit ergibt sich das Dipol-Matrixelement zu

$$\langle \Psi_f | \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} | \Psi_i \rangle = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty r^3 R_{n_f l_f}^* R_{n_i l_i} dr \int Y_{l_f m_f}^* \left(\frac{-E_x + iE_y}{\sqrt{2}} Y_{11} + \frac{E_x + iE_y}{\sqrt{2}} Y_{1-1} + E_z Y_{10} \right) Y_{l_i m_i} d\Omega. \quad (3.38)$$

Das Winkelintegral enthält also jeweils einen Term

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\Omega Y_{l_f m_f}^* Y_{1,m} Y_{l_i m_i}. \quad (3.39)$$

Wird davon nur die azimutale Integration betrachtet ergibt sich:

$$\int_0^{2\pi} e^{-im_f \varphi} e^{im \varphi} e^{im_i \varphi} d\varphi = 2\pi \delta_{m=m_f-m_i}. \quad (3.40)$$

Es ergibt sich nur ein Wert ungleich Null, wenn $m' = m_f - m_i$ gilt. In (3.38) tauchen nur Werte für $m' = 1, 0, -1$ auf. Deshalb folgt damit für die Auswahlregeln

$$m_f - m_i = \Delta m = 1, 0, -1. \quad (3.41)$$

Im Folgenden wird das Ergebnis noch für verschiedene Polarisationsrichtungen betrachtet. Liegt die z -Achse in Richtung des Photonenimpulses, so gilt aufgrund der Transversalität der elektromagnetischen $E_z = 0$ aufgrund $\mathbf{E} \cdot \mathbf{k} = 0$. In diesem Fall verschwindet der Term $E_z Y_{10}$ in (3.38) und $\Delta m = \pm 1$. Die Absorption bzw. Emission wird in diesem Fall durch die komplexe Linearkombination der x - und y -Komponenten des Matrixelements und damit zirkular polarisiertem Licht beschrieben.

Liegt die Polarisationsachse in z -Richtung, erhält man mit $E_x = E_y = 0$ die Auswahlregeln $\Delta m = 0 : m_i = m_f$. Für linear polarisiertes Licht, das sich in der xy -Ebene ausbreitet gilt $\Delta m = 0$.

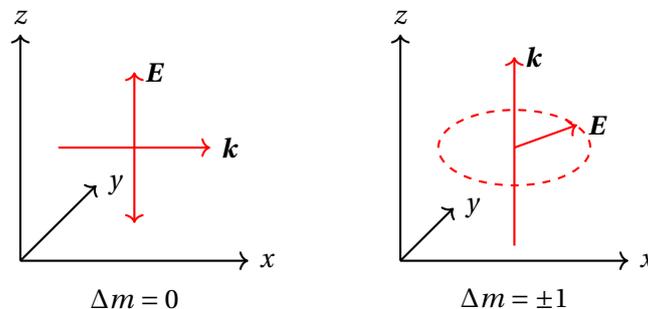


Fig. 4: Übergänge $\Delta m = 0$ für linear polarisiertes Licht und $\Delta m = \pm 1$ für zirkular polarisiertes Licht.

Auswahlregel für die Drehimpulsquantenzahl in elektrischer Dipolnäherung

Zunächst sei nochmal darauf hingewiesen, dass die Kugelflächenfunktionen Y_{lm} die Parität $\Pi = (-1)^l$ besitzen

$$Y_{lm}(\pi - \vartheta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (3.42)$$

Mit derselben Argumentation wie beim Stark-Effekt ist das Matrixelement nur dann von Null verschieden, wenn die Zustände $|\Psi_f\rangle$ und $|\Psi_i\rangle$ unterschiedliche Parität besitzen. Betrachtet man weiterhin den Spezialfall $l_f = 0$ (s-Zustände), ergibt sich aus der obigen Winkelintegration wegen $Y_{l_f m_f}^* = Y_{00} = \sqrt{4\pi}^{-1}$ und (3.39) auch

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{1m} Y_{l_i m_i} d\Omega \sim \delta_{l_i, 1} \delta_{m_i, -m}. \quad (3.43)$$

Aus der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen ergibt sich damit $l_i = 1$, also folgt für die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$. Eine etwas längere Rechnung zeigt, dass für elektrische Dipolstrahlung die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ allgemein gilt.

Auswahlregel für die Spinquantenzahl in elektrischer Dipolnäherung

Nach Gleichung (3.22) ergibt sich der Störoperator des Elektrons im elektrischen Wechselfeld zu $H^{\text{St}} = \frac{e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}}{m_e}$. In dieser Kopplung steckt keine Spinabhängigkeit, d. h. die Störung wirkt nicht auf die Spins. Damit folgen die Auswahlregeln

$$\Delta S = 0; \quad \Delta m_s = 0 \quad \text{Auswahlregel.} \quad (3.44)$$

Man beachte weiterhin, dass es in elektrischer Dipolnäherung keine Auswahlregel für n gibt, d. h. $\Delta n = \text{beliebig}$.

Für den Gesamtdrehimpuls J gilt ohne Beweis die Auswahlregel

$$\Delta J = 0; \pm 1 \quad \text{Auswahlregel,} \quad (3.45)$$

wobei der Übergang $J = 0 \rightarrow J = 0$ trotzdem verboten ist.

4 Linienbreiten der Spektrallinien

Bei der Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung, die zu einem Übergang $\Delta E = E_i - E_f = \hbar\omega_{if}$ zwischen zwei Energieniveaus des Atoms führt, ist die Frequenz nicht streng monochromatisch.

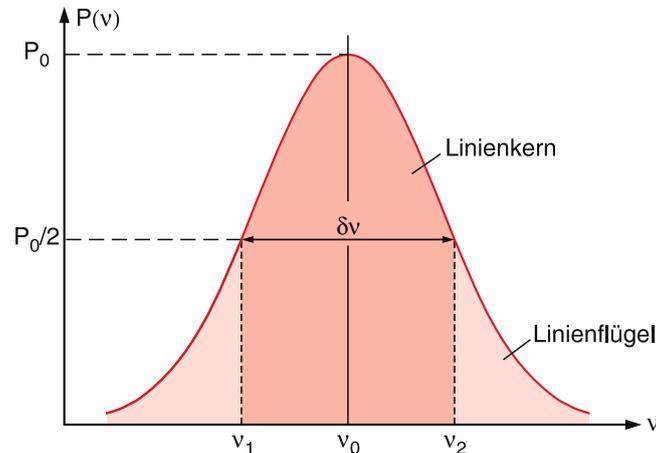


Fig. 5: Linienprofil (Leistung) einer Spektrallinie.

Das Frequenzintervall $|\nu_2 - \nu_1|$ bei denen die spektrale Leistungsdichte $P_\nu(\nu)$ auf die Hälfte abgesunken ist, heißt *Halbwertsbreite*. Der Spektralbereich innerhalb der Halbwertsbreite wird *Linienkern* genannt, die Bereiche außerhalb *Linienflügel*. Die Form der Spektrallinie ist abhängig von verschiedenen Mechanismen die im Folgenden diskutiert werden sollen.

4.1 Die natürliche Linienbreite

Die natürliche Linienbreite ist eine Folge der endlichen Lebensdauer der Zustände als Folge der spontanen Emission. Das angeregte Atom gibt seine Anregungsenergie durch Abstrahlung einer elektromagnetischen Welle ab.

Das angeregte Elektron beschreiben wir nun durch das klassische Modell eines gedämpften harmonischen Oszillators mit der Bewegungsgleichung

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0, \quad \gamma: \text{Dämpfungskonstante.} \quad (4.1)$$

Die reelle Lösung mit den Anfangsbedingungen $x(0) = x_0$ und $\dot{x}(0) = 0$ lautet

$$x(t) = x_0 \exp\left(-\frac{\gamma}{2}t\right) \left[\cos(\omega t) + \frac{\gamma}{2\omega} \sin(\omega t) \right], \quad (4.2)$$

wobei die Frequenz

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \stackrel{\gamma \ll \omega_0}{\approx} \omega_0 \quad (4.3)$$

infolge der Dämpfung etwas kleiner ist als die Eigenfrequenz ω_0 des ungedämpften Oszillators, aber trotzdem durch ω_0 gut genähert werden kann. Aus $\gamma \ll \omega_0$ folgt ebenfalls $(\gamma/2\omega) \ll 1$, womit die die Lösung (4.2) schreiben lässt als

$$x(t) \approx x_0 \exp\left(-\frac{\gamma}{2}t\right) \cos(\omega_0 t). \quad (4.4)$$

Aufgrund der zeitlich abklingenden Schwingungsamplitude $x(t)$ ist die Frequenz ω der abgestrahlten Welle nicht mehr monochromatisch wie bei einer zeitlich ungebremsten, ungedämpften Schwingung. Das Frequenzspektrum lässt sich mithilfe einer Fourier-Transformation berechnen:

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} x_0 \exp\left(-\frac{\gamma}{2}t\right) \cos(\omega_0 t) e^{-i\omega t} dt, \quad (4.5)$$

wobei angenommen wurde, dass die Anregung des Atoms zur Zeit $t = 0$ geschah, sodass $x(t) = 0$ für $t < 0$ gilt. Nach der Integration ergibt sich

$$A(\omega) = \frac{x_0}{\sqrt{8\pi}} \left[\frac{1}{i(\omega_0 - \omega) + \gamma/2} + \frac{1}{i(\omega_0 + \omega) + \gamma/2} \right]. \quad (4.6)$$

In der Umgebung der Resonanzfrequenz ω_0 gilt $(\omega - \omega_0) \ll \omega_0$, sodass der zweite Term vernachlässigt werden kann. Die Amplitude $A(\omega)$ ist proportional zur Fourierkomponente der elektrischen Feldstärke $E(\omega)$. Für die abgestrahlte Leistung gilt daher $P_\omega(\omega) \propto |A(\omega)|^2$:

$$P_\omega(\omega) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}. \quad (4.7)$$

Die Proportionalitätskonstante wird so gewählt, dass das Integral über den gesamten Frequenzbereich die Gesamtleistung P_0 liefert

$$\int_0^{\infty} P(\omega) d\omega = P_0 \Rightarrow C = \frac{P_0 \gamma}{2\pi}. \quad (4.8)$$

Damit ergibt sich das LORENTZ-Profil der natürlichen Linienbreite

$$P_\omega(\omega) = P_0 \frac{\gamma/(2\pi)}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (4.9)$$

mit der vollen Halbwertsbreite $\delta\omega = \gamma$ oder in Frequenzen ausgedrückt $\delta\nu = \frac{\gamma}{2\pi}$. Diese Halbwertsbreite wird *natürliche Linienbreite* genannt, weil sie ohne fremde Einflüsse nur durch die endliche Abstrahldauer des Atoms entsteht.

Man kann noch die klassische Dämpfungskonstante ausdrücken durch den Einsteinkoeffizienten für die spontane Emission. Einstein postulierte für die Zahl der Atome im angeregten Anfangszustand, dass die Änderungsrate der angeregten Atome proportional zu ihrer Anzahl ist

$$dN_i = -A_i N_i dt \Rightarrow N_i(t) = N_i(0) \exp(-A_i t) \quad (4.10)$$

mit der mittleren Lebensdauer τ_i , bei der die Zahl der angeregten Atome im angeregten Anfangszustand auf $1/e$ abgefallen ist.

Deshalb sind die klassische Dämpfungskonstante und der Einsteinkoeffizient zueinander analog, für die natürliche Linienbreite ergibt sich

$$\delta\omega = A_i = \frac{1}{\tau_i}. \quad (4.11)$$

Herleitung der Linienbreite mit der Unschärferelation

Gleichung (4.11) lässt sich ebenfalls aus der HEISENBERG'schen Unschärferelation herleiten. Bei einer Lebensdauer τ_i ist die Energie des strahlenden Zustandes nur bis zur Unschärfe

$$\Delta E_i = \frac{\hbar}{\tau_i} \Rightarrow \delta\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{1}{\tau_i} \quad (4.12)$$

bestimmbar. Bei einem Übergang $E_i \rightarrow E_k$ zwischen zwei angeregten Niveaus tragen beide Lebensdauern τ_i und τ_k zur natürlichen Linienbreite bei, da sich die entsprechenden Energieunschärfen der Niveaus addieren. Es ergibt sich direkt

$$\delta\omega = \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \right). \quad (4.13)$$

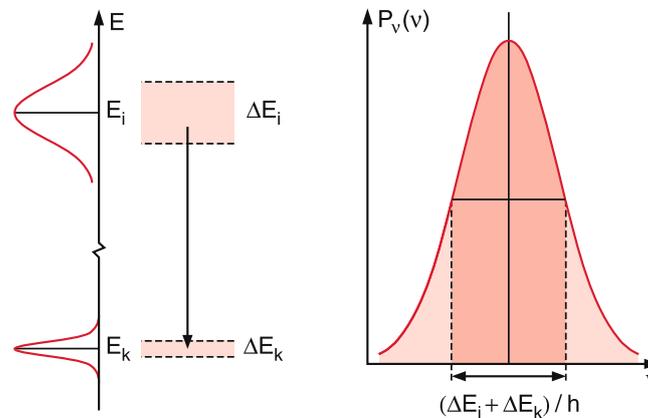


Fig. 6: Natürliche Linienbreite als Folge der Energieunschärfe der am Übergang beteiligten Niveaus.

4.2 Die Dopplerverbreiterung

Bewegt sich ein angeregtes Atom mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} , wird die Mittenfrequenz ω_0 des vom Atom in Richtung des Wellenvektors emittierten Lichtes für einen ruhenden Beobachter aufgrund des Doppler-Effektes verschoben

$$\omega_e = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}. \quad (4.14)$$

Auch die *Absorptionsfrequenz* ω_a eines Atoms, das sich mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} bewegt, ändert sich entsprechend. Fällt eine ebene Welle mit dem Wellenvektor \mathbf{k} und Frequenz ω auf das Atom, so erscheint die Frequenz im Ruhesystem des bewegten Atoms dopplerverschoben zu $\omega' = \omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$. Damit das Atom in seinem Ruhesystem genau auf seiner Eigenfrequenz ω_0 absorbieren kann, muss $\omega' = \omega_0$ gelten, d. h. die Frequenz der einfallenden Welle muss

$$\omega = \omega_a = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad (4.15)$$

sein, damit sie vom Atom absorbiert werden kann. Wird eine in z -Richtung einfallende Welle gewählt, ergibt sich die Absorptionsfrequenz zu

$$\omega_a = \omega_0 + k_z v_z = \omega_0 \left(1 + \frac{v_z}{c}\right). \quad (4.16)$$

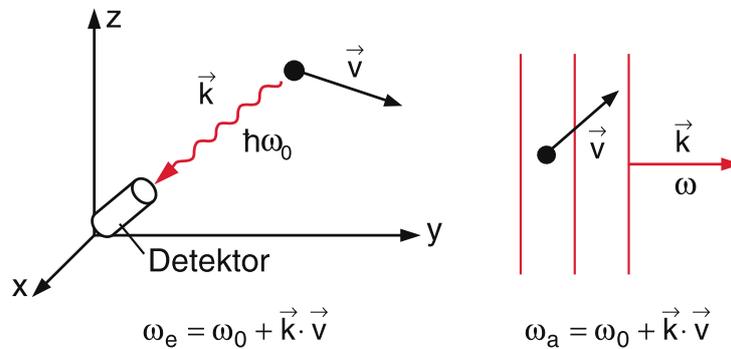


Fig. 7: Links: Verschiebung der Emissionsfrequenz ω_e
Rechts: Verschiebung der Absorptionsfrequenz ω_a

Im thermischen Gleichgewicht haben die Atome eines Gases eine MAXWELL'sche Geschwindigkeitsverteilung. Für die Zahl $n_i(v_z) dv_z$ der Atome pro Volumeneinheit im absorbierenden Zustand E_i mit Geschwindigkeitskomponenten v_z im Intervall $[v_z, v_z + dv_z]$ gilt dann

$$n_i(v_z) dv_z = \frac{N_i}{v_w \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{v_z}{v_w}\right)^2\right] dv_z, \quad (4.17)$$

wobei $v_w = \sqrt{2k_B T/m}$ die *wahrscheinlichste* Geschwindigkeit, k_B die BOLTZMANN-Konstante und

$$N_i = \int_{-\infty}^{\infty} n_i v_z dv_z. \quad (4.18)$$

die Gesamtzahl aller Atome pro Volumeneinheit im Zustand E_i ist. Stellt man (4.16) nach v_z um

$$v_z = c \left(\frac{\omega}{\omega_0} - 1 \right), \quad dv_z = \frac{c}{\omega_0} d\omega \quad (4.19)$$

erhält man die Anzahl der Atome, deren Absorption bzw. Emission in das Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$ fällt

$$n_i(\omega) d\omega = \frac{c N_i}{\omega_0 v_w \sqrt{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_w} \right)^2 \right] d\omega. \quad (4.20)$$

Dies ist ein GAUSS-Profil mit der Halbwertsbreite

$$\delta\omega_D = 2\sqrt{\ln 2} \omega_0 \frac{v_w}{c} = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m}}. \quad (4.21)$$

Man sieht, dass die Dopplerverbreiterung $\delta\omega_D$ linear mit der Frequenz ω_0 ansteigt, mit steigender Temperatur mit \sqrt{T} zunimmt und mit $1/\sqrt{m}$ fällt.

Am Beispiel der Na-D-Linie des Übergangs $3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2}$ bei $T = 500\text{K}$ und einer Wellenlänge $\lambda = 589,1\text{nm}$ ergeben sich Linienbreiten von

$$\delta\nu_D \approx 1,7 \cdot 10^9 \text{ Hz}, \quad \delta\nu_{\text{nat.}} \approx 10^7 \text{ Hz}. \quad (4.22)$$

Daran lässt sich erkennen, dass die Dopplerverbreiterung die natürliche Linienbreite im sichtbaren Spektralbereich um typischerweise *zwei Größenordnungen* übertrifft.

Es gilt jedoch zu beachten, dass bei einem GAUSS-Profil die Leistung $P(\omega)$ schneller gegen Null sinkt für große Abweichung der Mittenfrequenz als bei einem LORENTZ-Profil. Häufig kann man aus den Flügeln des LORENTZ-Profiles noch Informationen erhalten, auch wenn die Dopplerverbreiterung wesentlich größer als die natürliche Linienbreite ist.

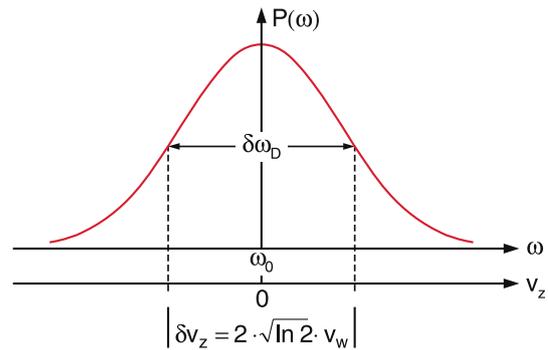


Fig. 8: Dopplerprofil einer Spektrallinie

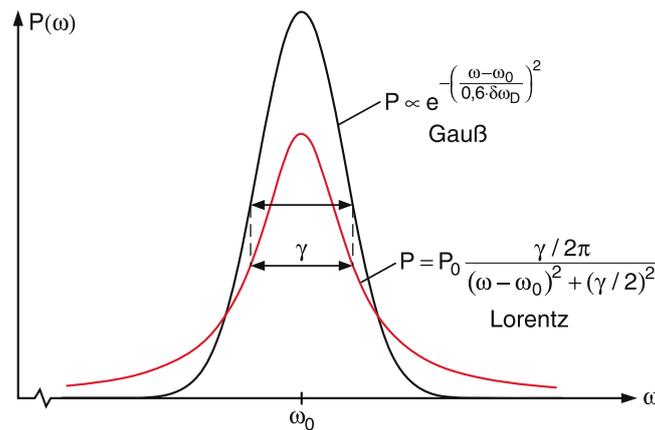


Fig. 9: Vergleich von LORENTZ- und GAUSS-Profil mit gleicher Halbwertsbreite.

4.3 Die Stoßverbreiterung

Nähert sich ein Atom A mit den Energieniveaus E_i und E_k einem anderen Atom oder Molekül, werden infolge der Wechselwirkung zwischen A und B die Energieniveaus von A verschoben.

Bei einem strahlenden Übergang zwischen den Niveaus E_i und E_k während des Stoßes⁴ der zwei Moleküle hängt die Frequenz ν_{ik} des emittierten bzw. absorbierten Lichtes gemäß $h\nu_{ik} = |E_k(R) - E_i(R)|$ von der Differenz der Potentialkurven beim Abstand R der Moleküle A und B während der Lichtemission ab.

In einem Gasgemisch von Molekülen der Sorten A und B sind die Abstände R statistisch verteilt. Entsprechend sind die Frequenzen ν_{ik} statistisch verteilt um einen Mittelwert $\bar{\nu}$, der gegenüber der Frequenz des ungestörten Moleküls verschoben ist. Des weiteren wird durch den Stoßprozess die Emission/Absorption gestört. Das Profil der stoßverbreiterten Spektrallinie gibt Informationen über die R -Abhängigkeit der Potentialkurvendifferenz $E_i(R) - E_k(R)$ und damit die Differenz der Wechselwirkungspotentiale $V[A(E_i)B] - V[A(E_k)B]$.

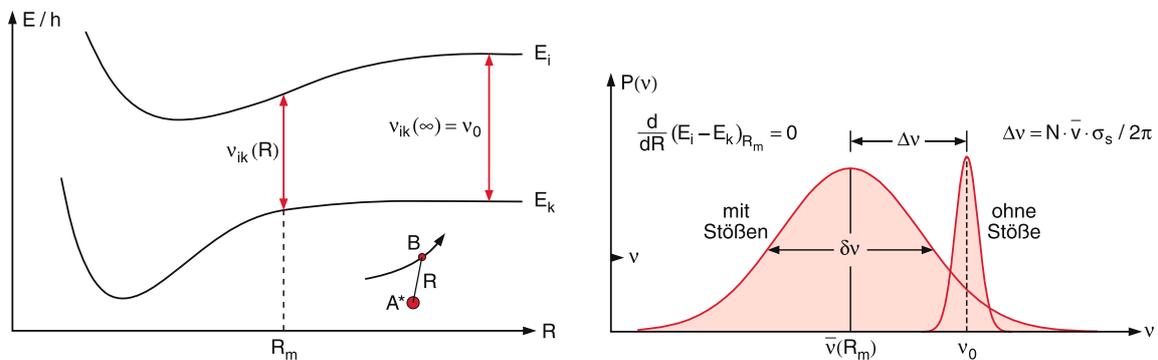


Fig. 10: Erklärung der Stoßverbreiterung und -verschiebung bei elastischen Stößen mithilfe der Potentialkurven des Stoßpaares.

Durch den Stoßvorgang wird zumindest die Phase des emittierten Lichtes gestört, was zu einer zusätzlichen Linienverbreiterung führt.

Eine längere Rechnung zeigt, dass auch dieses Linienprofil eine LORENTZ-Form hat. Aufgrund der Stöße ergibt sich also sowohl eine Linienverschiebung als auch -verbreiterung.

⁴Die Annäherung zweier Teilchen, auf einen Abstand R , bei dem sich merklich gegenseitig beeinflussen, wird auch Stoß genannt.

5 Addition von Drehimpulsen

In vielen Fällen müssen Drehimpulse addiert/gekoppelt werden, wie z. B. bei

- Spin-Bahn-Kopplung
- Mehrelektronenatome/Moleküle
- Hyperfein-Wechselwirkung

Ausgangspunkt seien daher zwei Drehimpulse, z. B. Bahndrehimpuls und Spin: L, S . Sie wirken auf unterschiedliche Freiheitsgrade, d. h. die Operatoren kommutieren und haben gemeinsame Eigenzustände:

$$\mathbf{L}^2 |lm_l\rangle = \hbar^2 l(l+1) |lm_l\rangle \quad (5.1)$$

$$L_z |lm_l\rangle = \hbar m_l |lm_l\rangle \quad (5.2)$$

$$\mathbf{S}^2 |sm_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |sm_s\rangle \quad (5.3)$$

$$S_z |sm_s\rangle = \hbar m_s |sm_s\rangle. \quad (5.4)$$

Es wird nun der Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ mit $\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{S}\mathbf{L}$ und $J_z = L_z + S_z$.

Es stellt sich nun die Frage, welche Quantenzahlen den Gesamtzustand beschreiben. Es lässt sich leicht erkennen, dass der Kommutator von \mathbf{J}^2 mit \mathbf{L}^2 und \mathbf{S}^2 verschwindet

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2] = [\mathbf{J}^2, \mathbf{S}^2] = 0. \quad (5.5)$$

Es gilt allerdings (siehe Übungsserie 6)

$$[\mathbf{J}^2, L_z] = -[\mathbf{J}^2, S_z] \neq 0. \quad (5.6)$$

In der Spin-Bahn-Kopplung mit dem Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} sind daher $\mathbf{J}^2, J_z, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2$ kommutierende Observablen, nicht jedoch L_z, S_z .

Es folgt damit, dass die Quantenzahlen m_l, m_s mit (5.2) und (5.4) *keine Gültigkeit* mehr besitzen.

Zusätzlich zu (5.1) und (5.3) gelten die Relationen

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 |jm_j\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |jm_j\rangle \\ J_z |jm_j\rangle &= \hbar m_j |jm_j\rangle. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Es gibt also zwei gleichwertige Basen, je nachdem, ob das System im gekoppelten oder ungekoppelten Zustand beschrieben wird.

$$\text{Eigenbasis von } \{\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, L_z, S_z\} : \{lsm_lm_s\} \quad (5.8)$$

$$\text{Eigenbasis von } \{\mathbf{J}^2, J_z, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2\} : \{jm_jls\}.$$

Die Fragestellung lautet nun, wie man von der einen Basis in die andere wechseln kann. Allgemein muss für zwei J_1, J_2 gelten

$$|jm_jj_1j_2\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1j_2m_1m_2\rangle \underbrace{\langle j_1j_2m_1m_2 | jm_jj_1j_2 \rangle}_{\text{Clebsch-Gordan-Koeffizient}}. \quad (5.9)$$

Die Entwicklungskoeffizienten für die Basistransformationen sind die Clebsch-Gordan Koeffizienten. Deren Berechnung ist i. A. nicht trivial, daher sollten diese beispielsweise mithilfe eines "Clebsch-Gordan-Calculators" von Wolfram-Alpha berechnet werden.

In Verbindung mit den Basistransformationen werden im Folgenden noch zwei Eigenschaften gezeigt.

1. Wegen $J_z = J_{1z} + J_{2z}$ gilt

$$0 = \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J_z - J_z | j m_j j_1 j_2 \rangle = \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | (m_1 + m_2) - m_j | j m_j j_1 j_2 \rangle. \quad (5.10)$$

Das heißt nur für $m_j = m_1 + m_2$ kann der Clebsch-Gordan-Koeffizient von Null verschieden sein.

2. Verschwindet der Clebsch-Gordan-Koeffizient nicht, dann kann der Gesamtdrehimpuls nur die Werte

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (5.11)$$

annehmen. Diese Ungleichung wird auch *Dreiecksregel* genannt.

Die Zuordnung der Zustände kann mithilfe folgender Tabelle erfolgen.

$m = m_1 + m_2$	Zustand	Anzahl
$j_1 + j_2$	$ j_1, j_1\rangle \otimes j_2, j_2\rangle$	1
$j_1 + j_2 - 1$	$ j_1, j_1 - 1\rangle \otimes j_2, j_2\rangle$ $ j_1, j_1\rangle \otimes j_2, j_2 - 1\rangle$	2
$j_1 + j_2 - 2$	$ j_1, j_1 - 2\rangle \otimes j_2, j_2\rangle$ $ j_1, j_1 - 1\rangle \otimes j_2, j_2 - 1\rangle$ $ j_1, j_1\rangle \otimes j_2, j_2 - 2\rangle$	3
\vdots	\vdots	\vdots
$j_1 - j_2$	$ j_1, j_1 - 2j_2\rangle \otimes j_2, j_2\rangle$ \dots $ j_1, j_1\rangle \otimes j_2, -j_2\rangle$	$2j_2 + 1$
$j_1 - j_2 - 1$	$ j_1, j_1 - 2j_2 - 1\rangle \otimes j_2, j_2\rangle$ \dots $ j_1, j_1 - 1\rangle \otimes j_2, -j_2\rangle$	$2j_2 + 1$
\vdots	\vdots	\vdots
$j_2 - j_1$	$ j_1, -j_1\rangle \otimes j_2, j_2\rangle$ \dots $ j_1, 2j_2 - j_1\rangle \otimes j_2, -j_2\rangle$	$2j_2 + 1$
$j_2 - j_1 - 1$	$ j_1, -j_1\rangle \otimes j_2, j_2 - 1\rangle$ \dots $ j_1, 2j_2 - j_1 - 1\rangle \otimes j_2, -j_2\rangle$	$2j_2$
\vdots	\vdots	\vdots
$-j_1 - j_2$	$ j_1, -j_1\rangle \otimes j_2, -j_2\rangle$	1

Beispiel: Addition zweier Spins mit $s = \frac{1}{2}$

Im Folgenden wird ein System aus zwei Spin-1/2-Teilchen betrachtet mit den Spinoperatoren S_1 und S_2 . Der Zustandsraum ergibt sich aus dem Tensorprodukt der einzelnen Spinzustände der beiden Teilchen

$$|\uparrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle. \quad (5.12)$$

Für den Gesamtspin gibt es zwei Möglichkeiten:

$$\begin{aligned} s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1: & \quad \text{Triplet mit } |1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle \\ s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0: & \quad \text{Singulett mit } |0, 0\rangle. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Dabei wird die Basis $|S, m_S\rangle$ vom Gesamtspin S und der magnetischen Spinquantenzahl m_S beschrieben. Nun sollen die Zustände in der $|\uparrow\downarrow\rangle$ -Basis berechnet werden. Für $S = 1, m_S = \pm 1$ gilt

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \quad \text{wegen } S_z = s_{z1} + s_{z2} = 1. \\ |1, -1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle \quad \text{wegen } S_z = s_{z1} + s_{z2} = -1. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Der Zustand $|1, 0\rangle$ ist nicht mehr trivial berechenbar. Allgemein lässt er sich schreiben als Superposition von $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$

$$|1, 0\rangle = a|\uparrow\downarrow\rangle + b|\downarrow\uparrow\rangle. \quad (5.15)$$

Nach der Quantenmechanik gilt für den Leiteroperator J_{\pm}

$$J_{\pm} |jm\rangle = \hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |j(m \pm 1)\rangle. \quad (5.16)$$

In unserem Beispiel wird der Absteigeoperator S_- des Spins auf den Zustand $|11\rangle$ angewendet

$$S_- |1, 1\rangle = \hbar \sqrt{(1+1)(1-1+1)} |1, 0\rangle = \hbar \sqrt{2} |1, 0\rangle \quad (5.17)$$

$$\begin{aligned} S_- |\uparrow\uparrow\rangle &= (S_{1-} \otimes 1 + 1 \otimes S_{2-}) |\uparrow\uparrow\rangle \\ &= \hbar \sqrt{\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1\right)} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = \hbar (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle). \end{aligned} \quad (5.18)$$

Durch Kombination der beiden Ergebnisse und unter Ausnutzung von $|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$ folgt

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (5.19)$$

Für $|0, 0\rangle$ gilt ebenfalls

$$|0, 0\rangle = c|\uparrow\downarrow\rangle + d|\downarrow\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (5.20)$$

6 Physikalische Ursachen der Molekülbindung

Warum und wann verbinden sich zwei neutrale Atome zu einem stabilen Molekül? Welche physikalischen Ursachen sind für die Molekülbindung verantwortlich?

Ionische- und metallische- und Wasserstoffbrückenbindungen

Bei der ionischen Bindung tritt eine Bindung zwischen positiv und negativ geladenen Ionen auf. Das prominenteste Beispiel ist dabei Natriumchlorid



Dieser Fall tritt hauptsächlich für Elemente der ersten (Alkaliatome) und siebten Hauptgruppe (Halogene) auf.

Metalle haben in der Regel noch ein bis zwei frei bewegliche Elektronen pro Atom, die sich losgelöst vom Atomrumpf im Metallgitter bewegen können. Die dabei stattfindenden Wechselwirkungen zwischen räumlich verteilten Leitungselektronen und den positiven Atomrümpfen führt zur Bindung.

Wasserstoffbrückenbindungen treten auf, wenn ein Wasserstoffatom an ein stark elektronegatives Atom (z. B. Sauerstoff) eines anderen Moleküls gebunden ist. Dadurch bildet sich eine Bindung mit ionischem Charakter aus (H^+O^-). Kommt ein zweites Sauerstoffatom in die Nähe des H^+ -Ions, kann sich die räumliche Verteilung des Elektrons vom H-Atom auf beide Sauerstoffatome erstrecken, sodass das Proton eine Brücke zwischen den Sauerstoffatomen bildet.

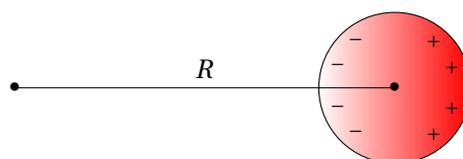
All diese Bindungsarten sind für die Molekülphysik weniger bedeutsam und werden im Folgenden nicht behandelt.

Van der Waals-Bindung

Die Van der Waals-Bindung wird durch die Wechselwirkung zwischen zwei neutralen, polarisierbaren Atomen verursacht. Hierbei kann durch Fluktuationen der Ladungsverteilung eines Atoms ein benachbartes Atom polarisiert werden. Das induzierte Dipolmoment \mathbf{p} lässt sich berechnen durch

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \Rightarrow E_{\text{Pot}} = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -\alpha E^2 \quad (6.2)$$

Dabei handelt es sich bei α um die Polarisierbarkeit, die angibt, wie gut sich das Atom po-



larisieren lässt und \mathbf{E} ist das elektrische Feld der Ladungsverteilung des ersten Atoms. Eine

genauere Rechnung für elektrische Felder, die durch Dipolmomente erzeugt werden zeigt, dass

$$E_{\text{Pot}}(r) \sim \frac{1}{r^6}. \quad (6.3)$$

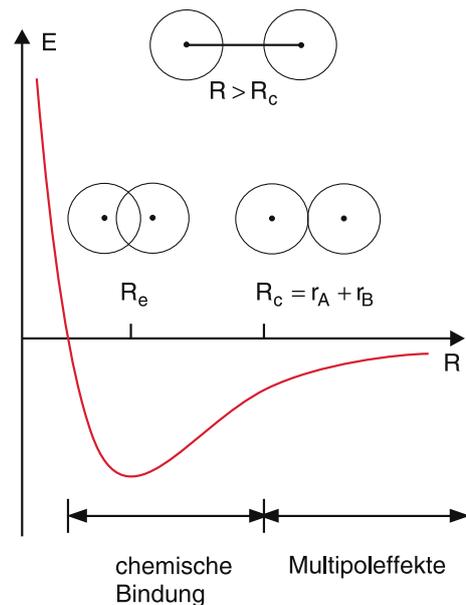
Das heißt die Van der Waals-Bindung ist schwach und besonders kurzreichweitig.

Kovalente Bindung

Bei der kovalenten Bindung findet eine räumliche Umordnung der Wahrscheinlichkeitsverteilungen der atomaren Valenzelektronen statt. Diese Umordnung führt zu einer größeren Elektronendichte zwischen den Atomen, d. h. es kommt zur gerichteten elektrostatischen Anziehung zwischen den Atomrümpfen. Sie spielt nur bei Kernabständen

$$R < r_A + r_B \quad (6.4)$$

eine Rolle. Bei der kovalenten Bindung teilen sich beide Atome ein oder mehrere Valenzelektronen. Dies kommt beim LCAO (linear combination of atomic orbitals) Ansatz durch die Beschreibung einer Molekülwellenfunktion zum Ausdruck. Die im Vergleich zum Atomorbital größere räumliche Ausdehnung des Molekülorbitals verringert die mittlere kinetische Energie der beteiligten Elektronen, was zum Minimum der rechts dargestellten Potentialkurve beiträgt. Die kovalente (homöopolare) Bindung bildet den Hauptgegenstand der Molekülphysik.



7 Born-Oppenheimer Näherung

Zur Motivation der Born-Oppenheimer Näherung werden zunächst die möglichen Freiheitsgrade und elektronischen Energiezustände in einem Molekül betrachtet.

Elektronische Energie

Die elektronische Energie eines Moleküls lässt sich mit der Unschärferelation $p \sim \hbar/r$ abschätzen. Typische Bindungslängen zweier kovalent gebundener Moleküle sind in der Größenordnung von $r \sim 0,07$ nm. Mithilfe des Virialsatzes

$$\langle T \rangle = \frac{n}{2} \langle V \rangle \quad \text{mit dem homogenen Potential } V(r) = r^n \quad (7.1)$$

folgt für das COULOMB-Potential $2 \langle T \rangle = - \langle V \rangle$ und damit eine elektronische Energie von

$$W_{\text{el.}} \sim 8 \text{ eV.} \quad (7.2)$$

Man erwartet also wie in der Atomphysik Übergänge im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich.

Schwingungen

Energie kann in einem Molekül auch in Form von Schwingungen gespeichert werden. Dabei wird hier von einer harmonischen Schwingung ausgegangen. Mit der Federkonstante k folgt für die Kraft bei der Kernausslenkung R_{Kern}

$$F = -kR_{\text{Kern}} \Rightarrow \omega_{\text{Kern}} = \sqrt{\frac{k}{m_{\text{Kern}}}} \quad \text{bzw.} \quad \omega_{\text{el}} = \sqrt{\frac{k}{m_{\text{el}}}}. \quad (7.3)$$

Mit der elektronischen Energie $W_{\text{el}} = \hbar\omega_{\text{el}}$ ergibt sich aus dem Massenverhältnis eine Energie von

$$W_{\text{Schwingung}} \sim 0,1 \text{ eV.} \quad (7.4)$$

Die Übergänge liegen also im infraroten Bereich.

Rotation

Die Energie, die bei der Rotation des Moleküls gespeichert ist, lässt sich über das Trägheitsmoment $I \sim m_{\text{red}}R_0^2$ und den Drehimpuls der Rotation abschätzen. Der Drehimpuls L liegt dabei in der Größenordnung von \hbar . Die Rotationsenergie ergibt sich dann zu

$$W_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2}\frac{L^2}{I} \sim 0,001 \text{ eV.} \quad (7.5)$$

Die Rotationsübergänge liegen im fernen Infrarot- bzw. Mikrowellenbereich.

Aufgrund der großen Energieunterschiede der einzelnen Übergänge, lässt sich folgern, dass die Elektronenenergie zwar parametrisch von R abhängt, aber durch die Kernbewegung kaum beeinflusst wird. Damit folgt die BORN-OPPENHEIMER-Näherung:

Die Wellenfunktionen zur Beschreibung der Kern- und Elektronenbewegung können getrennt und unabhängig voneinander betrachtet werden, da sich die Bewegungen auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen ändern.

Die Schrödinger-Gleichung für ein Molekül lautet dann

$$[T_K(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{\text{ges}}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (7.6)$$

mit der kinetischen Energie der Kerne T_K , der kinetischen Energie der Elektronen T_e und dem COULOMB-Potential $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ aller Teilchen. Dabei steht \mathbf{r} für die Gesamtheit der elektronischen Koordinaten und \mathbf{R} für die Gesamtheit der Kernkoordinaten. Diese Gleichung gilt streng für ein nichtrotierendes, ruhendes Molekül, wenn alle Elektronenspin- und Kernspin-Wechselwirkungen vernachlässigt werden können. Zur Vereinfachung werden im Folgenden zweiatomige Moleküle behandelt, d. h. die Kernkoordinaten \mathbf{R} können durch den Abstand beider Kerne $R = |\mathbf{R}|$ ersetzt werden.

Als Störungsansatz wird nun das “starre Kerngerüst” gewählt und folgende Annahme getroffen:

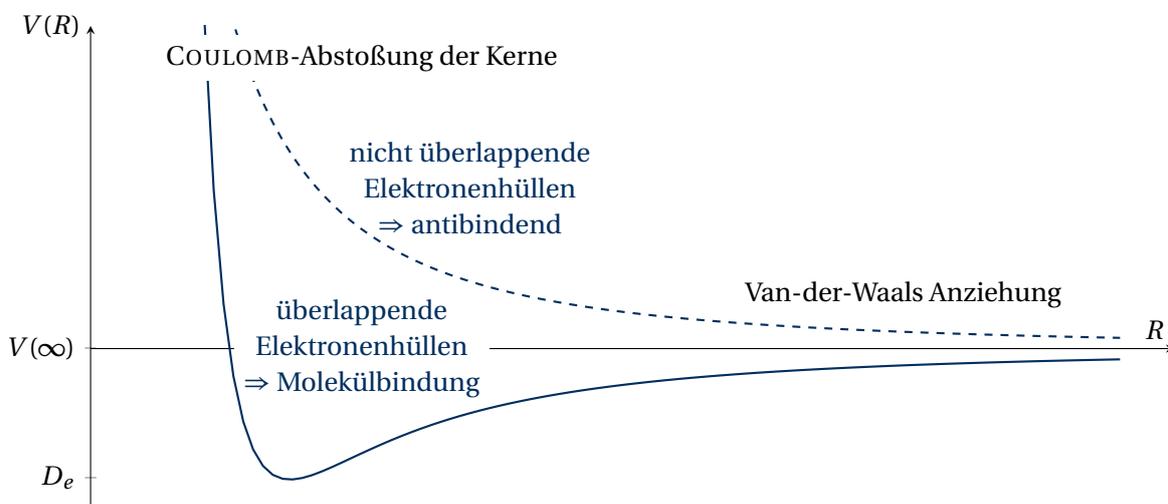
Wegen des großen Massenunterschiedes nimmt man an, dass die Elektronen sich “momentan” auf die sich bewegenden Kern einstellen, d.h.

$$H = H^0 + H^{\text{St}} \quad \text{mit } H^0 = T_e + V, \quad H^{\text{St}} = T_K. \quad (7.7)$$

Damit ergibt sich die ungestörte, elektronische Schrödinger-Gleichung zu

$$H^0\Phi_{\text{el}}^n(\mathbf{r}, R) = E_n^{(0)}(R)\Phi_{\text{el}}^n(\mathbf{r}, R). \quad (7.8)$$

Die Energieeigenwerte $E_n^{(0)}(R)$ hängen parametrisch vom Kernabstand ab. Das Absolutquadrat der Lösungsfunktion Φ_{el}^n gibt für jede beliebige, aber starre Kernkonfiguration \mathbf{R} die Ladungsverteilung der Elektronenhülle im elektronischen Zustand $|n\rangle$ der Energie $E_n^{(0)}(R)$ an.



Wählt man nun für die Gesamtwellenfunktion den Produktansatz

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi_{\text{el}}^n(\mathbf{r}, R) \Psi_n(R), \quad (7.9)$$

wobei jede Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Kernbewegung vernachlässigt wird, so erhält man nach längerer Rechnung eine Schrödinger-Gleichung für die Kernwellenfunktion:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{red}}} \nabla_R^2 + E_n^{(0)}(R) \right) \Psi_n(R) = E \Psi_n(R). \quad (7.10)$$

Das Gesamtproblem ist also in zwei Schrödinger-Gleichungen separiert worden:

$$H^0 \Phi_{\text{el}}^n(\mathbf{r}, R) = E_n^{(0)}(R) \Phi_{\text{el}}^n(\mathbf{r}, R) \quad (7.11)$$

$$(T_K + E_n^{(0)}(R)) \Psi_n(R) = E \Psi_n(R). \quad (7.12)$$

Die elektronische Energie kann also aufgefasst werden als potentielle Energie und bestimmt damit das Potential, in dem die Kernbewegung abläuft.

8 Elektronische Zustände von Molekülen

8.1 Exakte Behandlung des starren H_2^+ -Moleküls

Die einfachsten denkbaren Moleküle bestehen aus zwei Kernen mit den Ladungen $Z_1 e$ und $Z_2 e$ und einem Elektron. Für $Z_1 = Z_2 = 1$ gibt es ein stabiles Molekülion, nämlich das Wasserstoff-Molekül-Ion H_2^+ . Bei festgehaltenen Kernen (Vernachlässigung von Rotationen und Schwingungen) ergibt sich das Modell eines Elektrons in einem Zweizentren-Potential, dessen Schrödinger-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right) \right] \Psi = E \Psi \quad (8.1)$$

in elliptischen Koordinaten exakt lösbar ist. Die Koordinate z - wird in Richtung der Kernver-

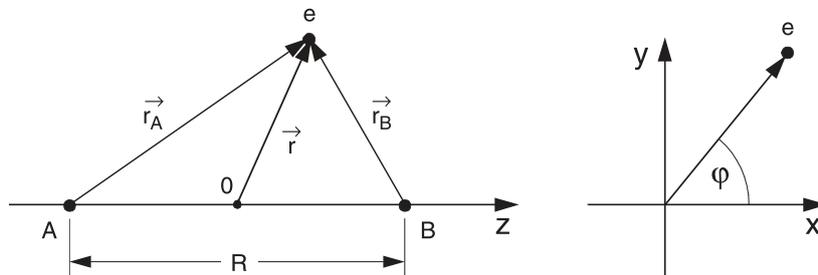


Fig. 11: Elliptische Koordinaten des H_2^+ -Molekülions.

bindungsachse gelegt und elliptische Koordinaten eingeführt

$$\varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right), \quad \mu = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R}. \quad (8.2)$$

Es wird nun folgender Separationsansatz der Wellenfunktion gewählt:

$$\Psi_{\text{el}} = M(\mu) \cdot N(\nu) \cdot \Phi(\varphi). \quad (8.3)$$

Analog zum Vorgehen bei der Lösung des Wasserstoffatoms ergeben sich die drei Differentialgleichungen

$$\frac{1}{\varphi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \alpha = 0, \quad (8.4)$$

$$\frac{1}{M} \frac{d}{d\mu} (\mu^2 - 1) \frac{dM}{d\mu} - \frac{\alpha}{\mu^2 - 1} + \frac{mR^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2 \mu}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{E}{2} \mu^2 \right) = \beta, \quad (8.5)$$

$$\frac{1}{N} \frac{d}{d\nu} (1 - \nu^2) \frac{dN}{d\nu} - \frac{\alpha}{1 - \nu^2} - \frac{mR^2}{2\hbar^2} E \nu^2 = -\beta, \quad (8.6)$$

wobei die Konstanten α und β Separationskonstanten sind. Die Lösungen dieser drei Gleichungen sind die Funktionen $M(\mu)$, $N(\nu)$ und $\Phi(\varphi)$ die nicht nur von den Separationsparametern abhängen, sondern auch von den Randbedingungen (Normierbarkeit, Stetigkeit, Eindeutigkeit).

Die Lösung von (8.4) lässt sich direkt ablesen und ergibt sich zu

$$\Phi = c_1 \exp(i\varphi\sqrt{\alpha}) + c_2 \exp(-i\varphi\sqrt{\alpha}). \quad (8.7)$$

Da aufgrund der Eindeutigkeit von Φ gelten muss

$$\Phi(\varphi + 2\pi \cdot n) = \Phi(\varphi), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (8.8)$$

folgt $\exp(\pm 2\pi i\sqrt{\alpha}) = 1$, womit $\sqrt{\alpha} := \lambda$ ganzzahlig sein muss. Als Lösung ergibt sich dann

$$\Phi = c_1 \exp(i\lambda\varphi) + c_2 \exp(-i\lambda\varphi). \quad (8.9)$$

Um die physikalische Bedeutung von λ zu erkennen, wird der Drehimpuls \mathbf{l} des Elektrons betrachtet. Da das elektrische Feld der beiden Kerne, in dem das Elektron sich bewegt, kein Zentralkraftfeld ist, bleibt \mathbf{l} im Gegensatz zum Wasserstoffatom nicht zeitlich konstant. Jedoch sind bei festem Kernabstand R sowohl der Betrag $|\mathbf{l}|$, als auch die Projektion l_z auf die Kernverbindungsachse zeitlich konstant und haben wohldefinierte, quantisierte Werte. Die z -Komponente des Drehimpulses ist $l_z = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})_z = x p_y - y p_x$ mit dem Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle l_z \rangle &= \frac{\hbar}{i} \int \Psi^* \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi \, d\tau = \frac{\hbar}{i} \int \Psi^* \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi \, d\tau \\ &= \frac{\hbar}{i} \int_0^{2\pi} \Phi^* \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} \, d\varphi \end{aligned} \quad (8.10)$$

weil M und N nicht von φ abhängen und für sich normiert sind. Wird für Φ die Lösung (8.9) eingesetzt, ergibt sich:

$$\langle l_z \rangle = \pm \lambda \cdot \hbar. \quad (8.11)$$

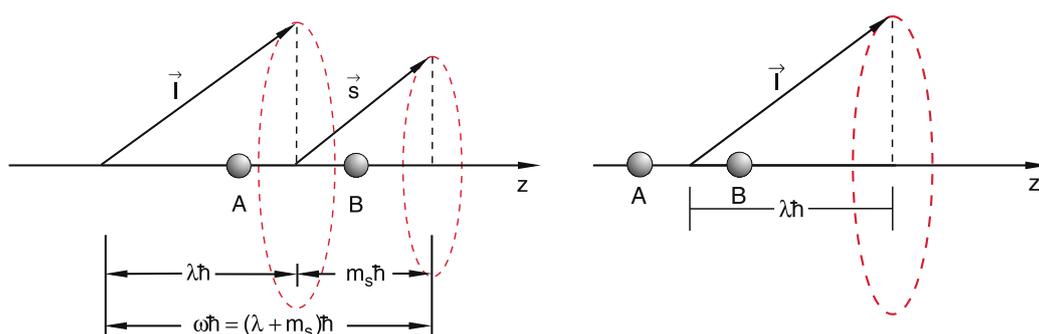


Fig. 12: Links: Die Projektion $l_z = \lambda\hbar$ und $s_z = m_s\hbar$ addieren sich zur Gesamtpjektion $\omega\hbar$. Rechts: Der präzedierende Bahndrehimpuls \mathbf{l} des Elektrons und seine konstante Projektion l_z .

Es gilt folgendes zu beachten:

- In den Gleichungen für M und N die die Energie enthalten, geht nur $\alpha = \lambda^2$ ein, d. h. die Energie hängt nicht vom Vorzeichen von λ ab. Die Funktionen $\exp(\pm i\lambda\varphi)$ sind energetisch entartet.

- Aufgrund des Produktansatzes gibt es Knotenflächen für $M = 0, N = 0$ und $\Phi = 0$. Die Knotenflächen $M(\mu) = 0$ sind Rotationsellipsoide, die Flächen $N(\nu) = 0$ Hyperboloide und die Flächen $\Phi(\varphi) = 0$ Ebenen durch die z -Achse.
- Wie man an (8.9) sieht, gibt der Betrag von λ die Zahl der Φ -Knotenflächen an. Man kann zeigen, dass die Quantenzahl l die Summe aus Φ -Knoten und ν -Knoten angibt und als Hauptquantenzahl n die um eins *vermehrte* Summe aller Knoten definiert werden kann. Dadurch ergibt sich die Beziehung

$$\boxed{\lambda \leq l \leq n - 1}. \quad (8.12)$$

- Zu jedem Satz von Quantenzahlen (n, l, λ) gibt es eine räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Elektron, die durch das Absolutquadrat der Wellenfunktion gegeben ist:

$$W_{n,l,\lambda} = \Psi_{n,l,\lambda}^* \Psi_{n,l,\lambda} = |\Psi_{n,l,\lambda}|^2. \quad (8.13)$$

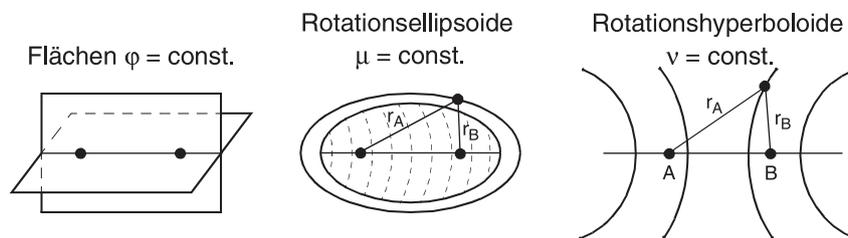


Fig. 13: Die Flächen $\Phi = \text{const}$, $\mu = \text{const}$ und $\nu = \text{const}$.

Die Lösung für M, N ist möglich durch eine Reihenentwicklung, jeweils mit den Eigenwerten $E_n(\lambda, \beta)$ und $E_l(\lambda, \beta)$. Insgesamt ergibt sich, dass die zulässigen Energien von den Quantenzahlen n, l, λ abhängen.

In der folgenden Tabelle sind die Quantenzahlen und die Termbezeichnung eines Elektrons im Molekül mit Bahndrehimpulsquantenzahl l und Projektionsquantenzahl $\lambda = |m_l|$ dargestellt.

Quantenzahlen			Termbezeichnung
n	l	λ	
1	0	0	1 $s\sigma$
2	0	0	2 $s\sigma$
2	1	0	2 $s\sigma$
2	1	1	2 $p\pi$
3	2	0	3 $d\sigma$
3	2	2	3 $d\delta$

In der folgenden Abbildung sind die elektronischen Wellenfunktionen für einige Zustände im H_2^+ Molekül-Ion dargestellt. Dabei beschreiben die dunklen Flächen positive Bereiche und die hellen Flächen negative Bereiche der Wellenfunktion. Oben ist jeweils der Blick senkrecht zur Molekülachse dargestellt. Unten ist die Blickrichtung in die Molekülachse gezeigt. Wenn die Zeichenebene eine Knotenebene (durch ein Rechteck markiert) ist, wird das Vorzeichen oberhalb der Ebene angegeben.

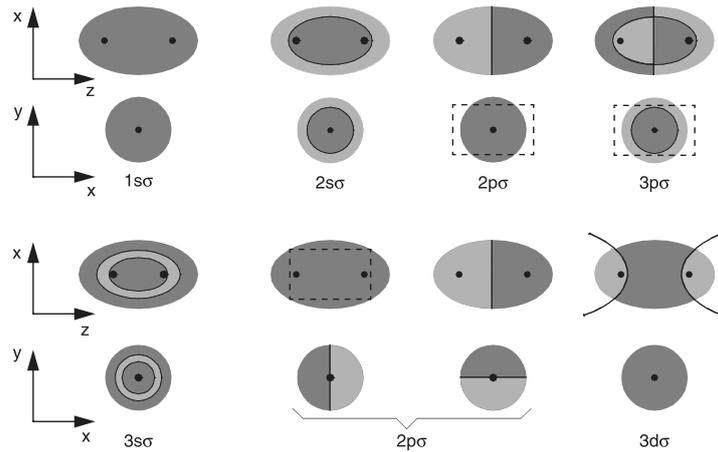


Fig. 14: Wellenfunktion verschiedener Molekülzustände.

Die Lösungen der separierten Schrödinger-Gleichungen ergeben die in Abbildung 15 gezeigten Potentialkurven $E_n(R)$ für das H_2^+ -Ion. Man beachte, dass nur der tiefste elektronische Zustand $1\sigma_g \equiv 1\sigma$ ein stabiles Molekül ergibt, alle anderen energetisch höheren Zustände führen zu repulsiven Potentialkurven, wie bei $2\sigma_u \equiv 2p\sigma$, abgesehen von einem flachen Minimum des $3\sigma_g \equiv 2s\sigma$ -Zustandes bei großen Kernabständen.

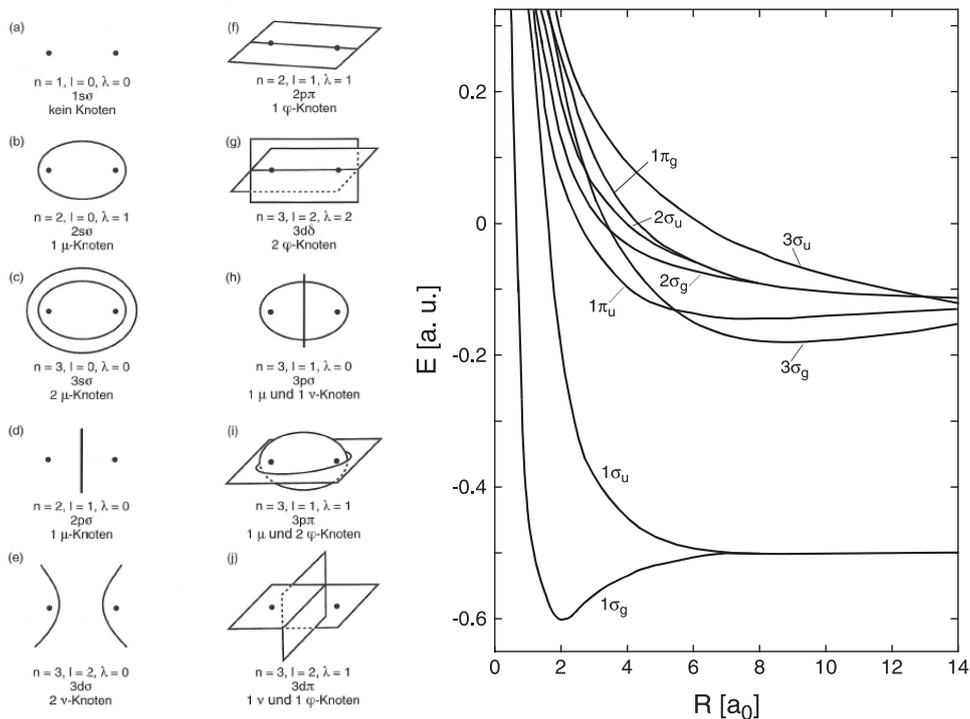


Fig. 15: Links: Knotenflächen einiger Wellenfunktionen $\Psi(n, l, \lambda)$.
Rechts: Potentialkurven des H_2^+ .

Auf der linken Seite von Abbildung 15 sind die Knotenflächen einiger Wellenfunktionen dargestellt. Für $n = 1$ ergeben sich keine Knoten, da n die um eins vermehrte Knotenanzahl beschreibt. An λ lässt sich direkt die Zahl der φ -Knoten ablesen und aus der Differenz $l - \lambda$

die Zahl der ν -Knoten. Die μ -Knoten ergeben sich dann durch einen Vergleich mit der Quantenzahl n

$$\mu\text{-Knoten: } n - l - 1. \quad (8.14)$$

8.2 Die LCAO-Näherung

Bei der LCAO-Näherung (*Linear combination of atomic orbitals*) wird davon ausgegangen, dass der elektronische Zustand des Moleküls im Wesentlichen durch die Zustände bestimmt wird, in die die einzelnen Atome für $R \rightarrow \infty$ übergehen. Der naheliegende Ansatz ist die Bildung einer Linearkombination (im Folgenden für zweiatomige Moleküle) der Atomorbitale.

Die Wellenfunktionen der beiden Atome werden mit Φ_A und Φ_B bezeichnet. Die Gesamtwellenfunktion ergibt sich dann als die Summe $\Phi = \Phi_A + \Phi_B$ und lässt sich unter der Annahme $\langle \Phi_A | \Phi_A \rangle = \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle = 1$ normieren durch

$$\Phi = \frac{c_1 \Phi_A + c_2 \Phi_B}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{AB}}} \quad \text{mit } S_{AB} = \int \Phi_A \Phi_B d\tau. \quad (8.15)$$

Das Integral S_{AB} ist das Überlappintegral der beiden Wellenfunktionen und ist kompliziert zu berechnen, da es sich hierbei um ein *Zweizentrenintegral* handelt, d. h. \mathbf{r}_A und \mathbf{r}_B beziehen sich auf die verschiedenen Koordinatenursprünge von Atom A und B . Die Berechnung des Überlappintegrals ist möglich durch die Einführung von Zylinderkoordinaten, ist aber nicht trivial.

Allgemeine Folgerungen

Dennoch lassen sich allgemeine Aussagen treffen. Bei der LCAO-Näherung verwendet man das *Variationsverfahren*, d. h. die Energie E wird für die Berechnung des Molekülorbitals minimiert

$$E = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}. \quad (8.16)$$

Nach dem RITZ'schen Prinzip lässt sich damit abschätzen, dass die mit der exakten Lösungsfunktion berechneten Energieeigenwerte immer *unterhalb* der mit Näherungsfunktionen berechneten liegen.

Setzt man bekannte *Versuchsfunktionen* Φ_i für die gesuchte Wellenfunktion an

$$\Phi = \sum_i \sum_{k=A,B} c_i \Phi_i(\mathbf{r}_k), \quad (8.17)$$

so ergibt sich durch Einsetzen für die Energie der folgende Ausdruck:

$$E = \frac{\int \sum_i c_i^* \Phi_i^* H \sum_k c_k \Phi_k d^3 r}{\int \sum_i c_i^* \Phi_i^* \sum_k c_k \Phi_k d^3 r}. \quad (8.18)$$

Nach einigen Umformungen und Ableiten nach c_i erhält man mit der Bedingung $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$ das Gleichungssystem

$$\sum_k c_k (H_{ik} - E \cdot S_{ik}) = 0 \quad (8.19)$$

mit dem Matrixelement H_{ik} und dem Überlappintegral S_{ik}

$$H_{ik} = \int \Phi_i H \Phi_k d^3r \quad \text{und} \quad S_{ik} = \int \Phi_i \Phi_k d^3r. \quad (8.20)$$

Für zweiatomige Moleküle mit den beiden (normierten) Funktionen Φ_A und Φ_B gilt dann

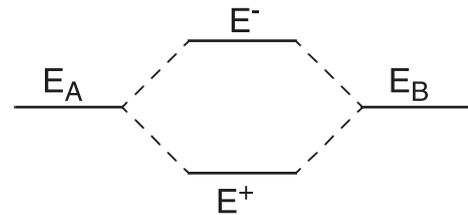
$$\begin{aligned} (H_{AA} - E)c_1 + (H_{AB} - E \cdot S_{AB})c_2 &= 0 \\ (H_{BA} - E \cdot S_{BA})c_1 + (H_{BB} - E)c_2 &= 0. \end{aligned} \quad (8.21)$$

Für zwei gleiche Atome in den gleichen Zuständen $\Phi_A = \Phi_B$ und $H_{AA} = H_{BB}$ erhält man die beiden Lösungen

$$E_1(R) = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}, \quad E_2(R) = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}. \quad (8.22)$$

Für diesen Spezialfall erhält man für die Koeffizienten c_1 und c_2 durch Einsetzen von (8.22) in (8.21) die Beziehung

$$|c_1|^2 = |c_2|^2, \quad \Rightarrow \quad c_1 = \pm c_2. \quad (8.23)$$



Man sieht, dass durch die Linearkombination zweier gleicher Atom-Orbitale die Energie in zwei Energiewerte E_1 und E_2 aufspaltet.

Die LCAO-Näherung für H_2^+

Obwohl die exakte Lösung für H_2^+ in der Born-Oppenheimer Näherung schon bekannt ist, ist es instruktiv die LCAO-Näherung für H_2^+ zu diskutieren. Als Linearkombination wähle man für das energetisch tiefste Molekülorbital

$$\Phi = c_1 \Phi_A(1s) + c_2 \Phi_B(1s) \quad (8.24)$$

mit den beiden Wasserstoff-Wellenfunktionen

$$\Phi_A = \sqrt{\frac{1}{a_B^3 \pi}} \exp\left(-\frac{r_A}{a_B}\right), \quad \Phi_B = \sqrt{\frac{1}{a_B^3 \pi}} \exp\left(-\frac{r_B}{a_B}\right). \quad (8.25)$$

Damit erhält man die normierten Wellenfunktionen nach Gleichung (8.15)

$$\Phi_+ = \frac{\Phi_A + \Phi_B}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}}, \quad \Phi_- = \frac{\Phi_A - \Phi_B}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}}. \quad (8.26)$$

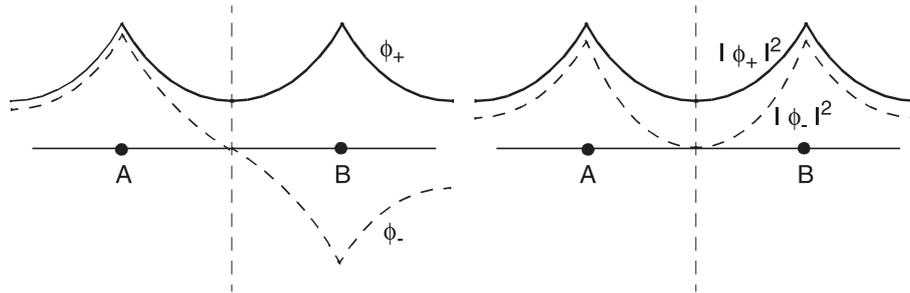


Fig. 16: Wellenfunktionen und ihre Absolutquadrate für die beiden tiefsten Zustände des H_2^+ .

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für das Elektron in den Zuständen Φ_+ und Φ_- lassen sich durch Quadrieren gewinnen:

$$|\Phi_+|^2 = \frac{\Phi_A^2 + \Phi_B^2 + 2\Phi_A \Phi_B}{2 + 2S_{AB}}, \quad |\Phi_-|^2 = \frac{\Phi_A^2 + \Phi_B^2 - 2\Phi_A \Phi_B}{2 - 2S_{AB}}. \quad (8.27)$$

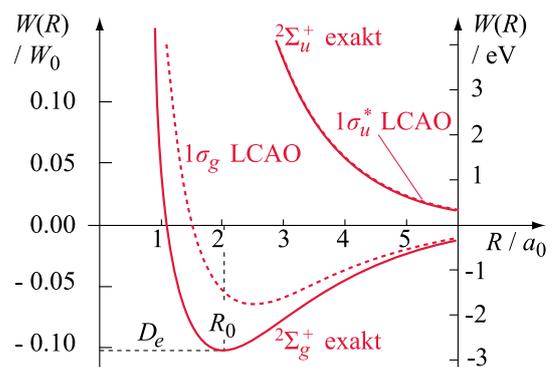
In Abbildung 16 sind die Wellenfunktionen Φ_+ und Φ_- dargestellt. Es zeigt sich, dass Φ_- einen Nulldurchgang in der Mitte zwischen den beiden Kernen aufweist und somit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen verschwindet. Somit beschreibt Φ_- ein nicht-bindendes Molekülorbital.

Die Matrixelemente und Überlappintegrale lassen sich für H_2^+ exakt berechnen und es ergeben sich die folgenden Energiewerte:

$$E_+(R) \stackrel{(8.22)}{=} E_{1s} + \frac{1}{R} - \frac{1}{R} \frac{[1 - (1+R)e^{-2R}]}{1 + e^{-R}[1 + R + R^2/3]} + \frac{e^{-R}(1+R)}{1 + e^{-R}[1 + R + R^2/3]} \quad (8.28)$$

$$E_-(R) \stackrel{(8.22)}{=} E_{1s} + \frac{1}{R} - \frac{1}{R} \frac{[1 - (1+R)e^{-2R}]}{1 - e^{-R}[1 + R + R^2/3]} - \frac{e^{-R}(1+R)}{1 - e^{-R}[1 + R + R^2/3]}$$

In der nebenstehenden Abbildung ist ein Vergleich der Potentialkurven für das H_2^+ -Ion zwischen der exakten Rechnung und der einfachen LCAO-Näherung dargestellt. Es zeigt sich, dass für den nicht-bindenden Zustand die beiden Kurven übereinstimmen, während beim bindenden Zustand große Abweichungen besonders in der Nähe des Potentialminimums auftreten. Hierbei weicht die LCAO-Näherung noch stark von dem Energieminimum bei $-2,79$ eV ab. Die Notation $2\Sigma_g^+$ wird später noch genauer erläutert.



Verbesserung der LCAO-Näherung

Das einfache LCAO-Verfahren hat mehrere Mängel. Zunächst sollte sich in der Näherung $R \rightarrow 0$ die Wellenfunktion des He^+ -Ions ergeben

$$\Phi(\text{He}, 1s) \stackrel{Z=2}{=} \sqrt{\frac{1}{a_B^3 \pi}} \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right), \quad (8.29)$$

da für das vereinigte Atom $Z = 2$ gilt und sich deshalb das Elektron im Mittel näher am Kern aufhält, was durch den Faktor 2 im Exponenten beschrieben wird.

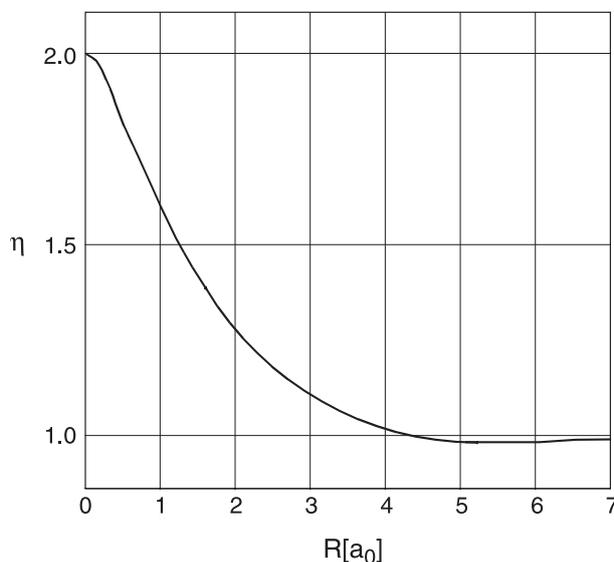
Abhilfe schafft hierbei die Einführung eines Parameters η in den 1s-Wellenfunktion, der die Kontraktion der Elektronenverteilung berücksichtigt.

$$\Phi_{A,B} \propto \exp\left(-\frac{\eta(R)r_{A,B}}{a_B}\right) \quad (8.30)$$

mit $\eta(0) = 2$ und $\eta(\infty) = 1$. Die Optimierung des Parameters η kann durch die Minimierung der Energie in Abhängigkeit vom Kernabstand erzielt werden.

Bei der ersten Verbesserung wurde nur die Kontraktion der Elektronenverteilung berücksichtigt, die Basisfunktionen Φ_A und Φ_B bleiben jedoch noch kugelsymmetrisch. In Wirklichkeit wird die Ladungsverteilung um den Kern A durch die Anwesenheit des Kerns B in z -Richtung polarisiert. Es wird zusätzlich noch ein *Polarisationsterm* eingeführt mit dem Ansatz:

$$\Phi_{A,B} \propto \exp\left(-\frac{\eta r_{A,B}}{a_B}\right)(1 + \lambda z). \quad (8.31)$$



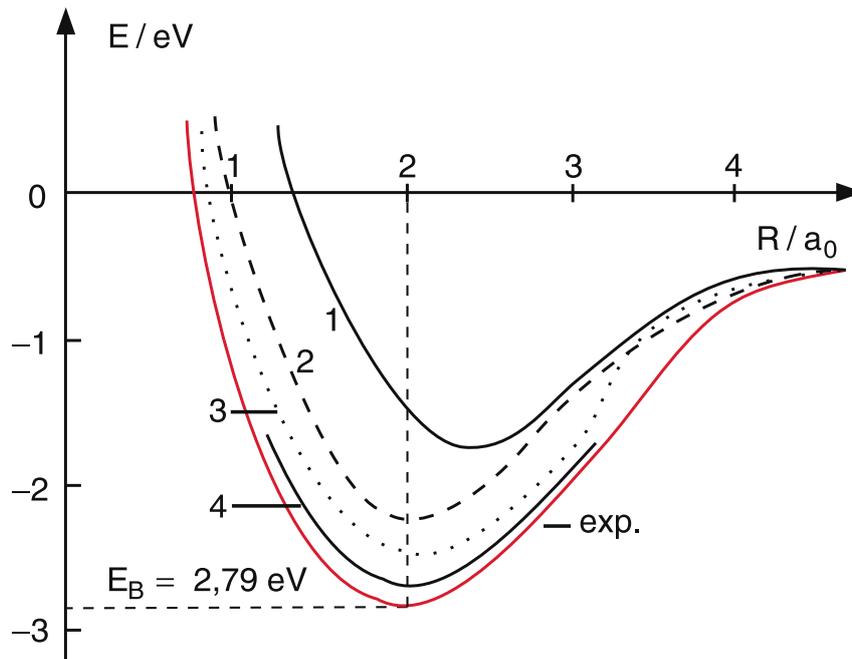


Fig. 17: Vergleich der Potentialkurven für verschiedene LCAO-Näherungen mit der exakten Lösung (4): 1.) Einfache LCAO-Näherung, 2.) LCAO mit optimiertem $\eta(R)$, 3.) Berücksichtigung der Polarisation.

8.3 Mehrelektronenmoleküle

Sind mehr als ein Elektron in der Atomhülle vorhanden, tritt zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen auf. Die Separation der Mehrelektronen-Wellenfunktion $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ in Einelektronen-Funktionen ist nicht mehr möglich. Weiterhin wirkt das Pauli-Prinzip als zusätzlich Bedingung für die Besetzung der Orbitale.

In einer ersten, groben Näherung wird diese Wechselwirkung jedoch Null gesetzt, d. h. die Gesamtwellenfunktion lässt sich als Produkt von Einzelwellenfunktionen auffassen

$$\Phi(1, \dots, N) = \Phi_1(1)\Phi_2(2)\dots\Phi_n(N), \quad (8.32)$$

womit die Schrödinger-Gleichung in N -Teilgleichungen separabel ist.

Das Problem ist jedoch, dass man aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen nicht zwischen $\Phi_i(1)$ und $\Phi_i(2)$ unterscheiden kann. Der durch (8.32) beschriebene Zustand kann ebenso durch eine andere Funktion Φ beschrieben werden, die durch Permutation der Elektronen hervorgeht. In allgemeiner Form wird Φ als Linearkombination aller $N!$ Permutationsmöglichkeiten geschrieben.

Wird der Spin jedes Elektrons berücksichtigt, so lässt sich jede der Funktionen Φ_i als Produkt aus Ortsanteil $\Phi_i(\mathbf{r})$ und Spinanteil $\chi_i(\mathbf{s})$ schreiben. Nach dem Pauli-Prinzip muss die gesamte Wellenfunktion Φ antisymmetrisch sein (Vorzeichenwechsel beim Vertauschen zweier Elektronen). Die allgemeine Form von Φ lässt sich nun in Form einer Determinante, der

Slater-Determinante darstellen:

$$\Phi(1, \dots, N) = \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\chi_1(1) & \Phi_1(2)\chi_1(2) & \dots & \Phi_1(N)\chi_1(N) \\ \Phi_2(1)\chi_2(1) & \Phi_2(2)\chi_2(2) & \dots & \Phi_2(N)\chi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_n(1)\chi_n(1) & \Phi_n(2)\chi_n(2) & \dots & \Phi_n(N)\chi_n(N) \end{vmatrix} \quad (8.33)$$

Da eine Determinante Null wird, wenn zwei Zeilen oder Spalten gleich sind, wird hier das Pauli-Prinzip automatisch erfüllt. Unterscheiden sich $\Phi_i(1)$ und $\Phi_k(2)$ nicht in ihrem Ortsanteil, so müssen die Spinanteile unterschiedlich sein, damit $\Phi(1, \dots, N)$ nicht verschwindet. Weiterhin wechselt die Determinante beim Vertauschen zweier Elektronen (Spalten) ihr Vorzeichen.

Die Molekülorbital-Näherung für H_2

Wie beim H_2^+ -Ion wird für das Molekülorbital die normierte Linearkombination

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\Phi_A + \Phi_B) \quad (8.34)$$

mit den Wasserstoff-Wellenfunktionen gewählt. Wegen $\Phi_1 = \Phi_2$ ergibt sich unter Einbeziehung des Spinanteils die *Slater-Determinante* zu

$$\Phi(1, 2) = \begin{vmatrix} \Phi_1(1) \cdot \alpha(1) & \Phi_1(2) \cdot \alpha(2) \\ \Phi_1(1) \cdot \beta(1) & \Phi_1(2) \cdot \beta(2) \end{vmatrix} = \Phi_1(1)\Phi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]. \quad (8.35)$$

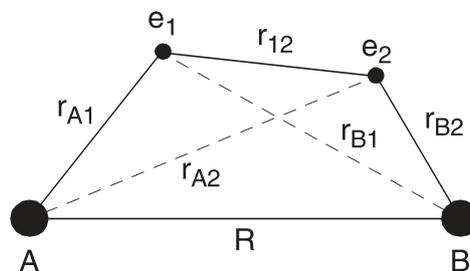


Fig. 18: Koordinatenbezeichnungen im H_2 -Molekül

Dabei bezeichnen $\alpha(i)$ die Spinfunktionen mit $m_s = +1/2$ und $\beta(i)$ mit $m_s = -1/2$. Setzt man die Linearkombination (8.34) für den Ortsteil ein, ergibt sich

$$\Phi = \Phi_1(1)\Phi_2(2) = \frac{1}{2+2S_{AB}} \left[\underbrace{\Phi_A(1)\Phi_A(2)}_{\text{ionisch}} + \underbrace{\Phi_B(1)\Phi_B(2)}_{\text{ionisch}} + \Phi_A(1)\Phi_B(2) + \Phi_A(2)\Phi_B(1) \right].$$

Dabei entsprechen die ersten beiden Summanden dem ionischen Fall wenn beide Elektronen sich am selben Kern befinden.

Der Hamilton-Operator des H_2 -Moleküls lautet

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right). \quad (8.36)$$

Dieser lässt sich zusammenfassen zu

$$H = H_1 + H_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) \quad \text{mit} \quad H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{Ai}} + \frac{1}{r_{Bi}} - \frac{1}{R} \right). \quad (8.37)$$

Die ersten beiden Terme entsprechen dem bereits behandelten H_2^+ -Problem. Der letzte Term wird beim Gleichgewichtsabstand sehr klein ($r_{12} \approx R$), deswegen kann man als Grundzustandsenergie ca. die zweifache Energie von H_2^+ erwarten.

- Die exakte LCAO-Rechnung liefert: $E_0 \sim 3,54 \text{ eV}$
- Der experimentelle Wert ist: $E_0 \sim 4,747 \text{ eV}$

Im getroffenen Ansatz für die Wellenfunktion geht der "ionische" Anteil, bei dem sich beide Elektronen beim Kern A bzw. B aufhalten mit dem gleichen Gewicht ein, wie der kovalente Anteil, während im realen H_2 -Molekül die Wahrscheinlichkeit, dass beide Elektronen am gleichen Kern sind, wesentlich geringer ist.

Heitler-London Näherung

Eine verbesserte Näherung ist der Ansatz für die Wellenfunktion von HEITLER-LONDON aus dem Jahr 1927:

$$\Phi = \Phi_A(1) \cdot \Phi_B(2). \quad (8.38)$$

Es wird eine kovalente Bindung angenommen, womit man davon ausgehen kann, dass sich das eine Elektron bei Atom A und das andere Elektron bei Atom B befindet. Unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips ergeben sich damit die folgenden Linearkombinationen für die normierten Molekülorbitale

$$\begin{aligned} \Phi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB}^2)}} [\Phi_A(1)\Phi_B(2) + \Phi_A(2)\Phi_B(1)] \\ \Phi_- &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB}^2)}} [\Phi_A(1)\Phi_B(2) - \Phi_A(2)\Phi_B(1)]. \end{aligned} \quad (8.39)$$

Ein Vergleich mit der einfachen LCAO-Näherung zeigt, dass in der HEITLER-LONDON-Näherung der ionische Anteil vollkommen fehlt. In der HEITLER-LONDON-Näherung ergibt sich eine Grundzustandsenergie von $\approx 3,14 \text{ eV}$. Auch dieser Wert weicht vom experimentellen Wert $4,7 \text{ eV}$ ab. Die HEITLER-LONDON-Näherung lässt sich aber ebenfalls durch Polarisationssterme verbessern, es zeigt sich jedoch, dass beide Ansätze, sowohl LCAO, als auch HEITLER-LONDON-Näherung Mängel aufweisen.

Heutzutage werden hauptsächlich große Zahlen einfacher Funktionen gewählt, die numerisch gut lösbar sind. Die gewählten Funktionen (bspw. Gauß-Funktionen) müssen dabei auch keine Lösung der atomaren Wellenfunktionen sein. Diese Ansätze lassen sich durch zusätzliche Parameter verbessern. Die beste Rechnung liefert dann einen Wert von $4,746 \text{ eV}$.

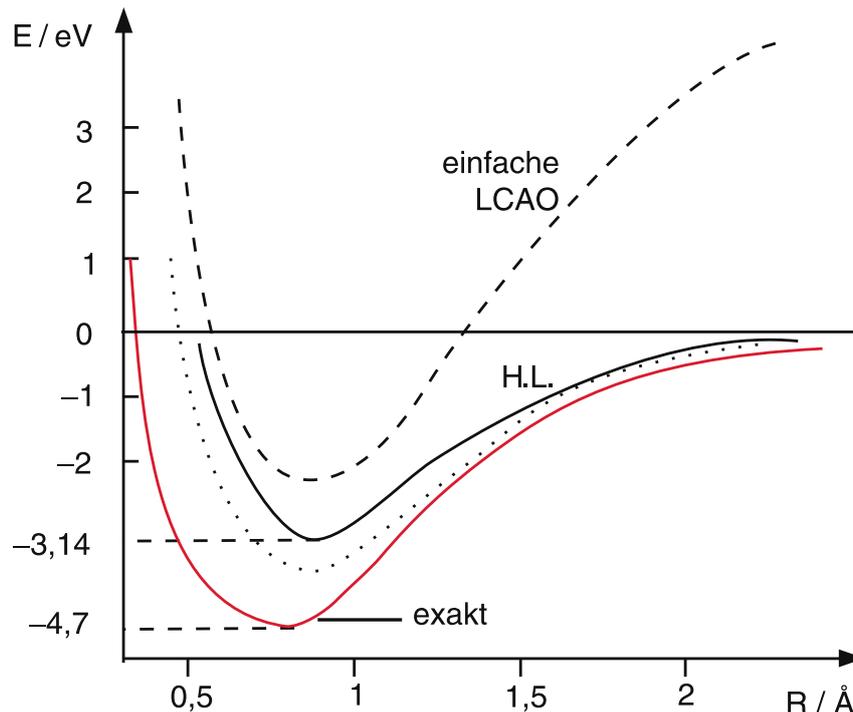


Fig. 19: Potentialkurven $E(R)$ des H_2 -Grundzustandes für die verschiedenen Näherungen. Die unbeschriftete Linie gibt den Potentialverlauf für die verbesserte HEITLER-LONDON-Näherung unter Berücksichtigung des ionischen Falls an.

8.4 Molekülzustände mit mehreren Elektronen

Symmetrieüberlegungen

Zunächst werden einige Symmetrieüberlegungen geführt, um die daraus folgenden Termbezeichnungen besser zu verstehen. Eine Spiegelung an einer Ebene durch die Kernverbindungsachse (Reflexionssymmetrie) lässt sich durch den Operator σ ausdrücken durch

$$\sigma\Psi^+ = +\Psi^+ \quad \text{und} \quad \sigma\Psi^- = -\Psi^- \quad (8.40)$$

Für zweiatomige Moleküle mit $Z_A = Z_B$ existiert noch die Inversionssymmetrie am Ladungsschwerpunkt

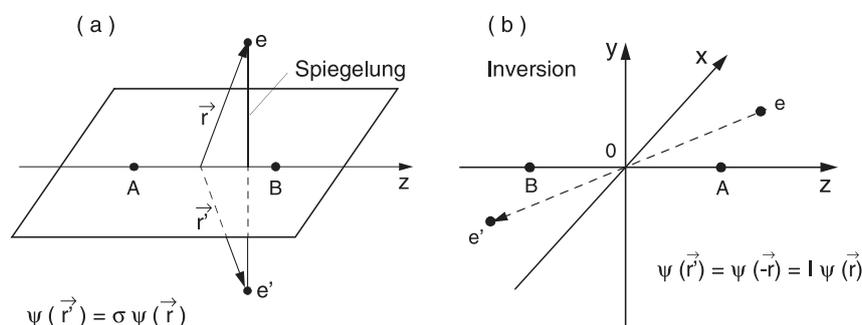


Fig. 20: Symmetrie-Operationen. a.) Spiegelung; b.) Inversion

schwerpunkt

$$I\Psi_g = +\Psi_g \quad \text{und} \quad I\Psi_u = -\Psi_u \quad (8.41)$$

Es gibt also “gerade” und “ungerade” Molekülzustände.

Ein Beispiel für die Nomenklatur der Molekülorbitale aus atomaren s- und p-Orbitalen ist in Abbildung 20 dargestellt.

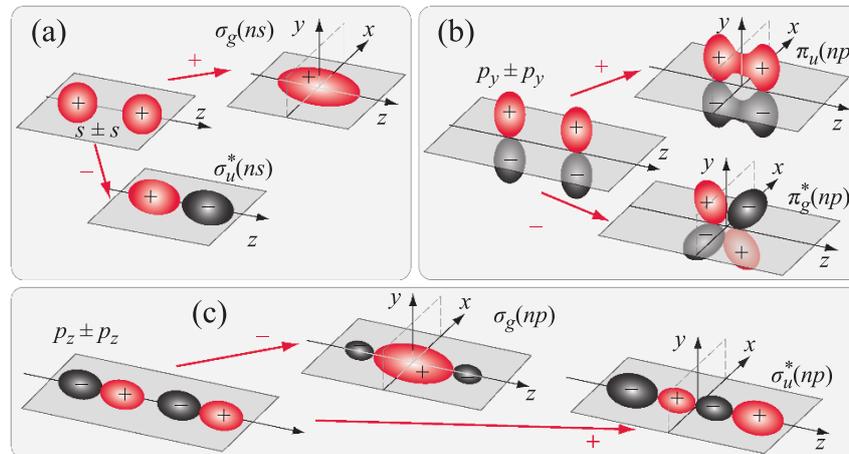


Fig. 21: Aufbau von Molekülorbitalen aus $|s\rangle$ und $|p\rangle$ Atomorbitalen.

Für den Aufbau von Molekülorbitalen ergeben sich damit folgende Möglichkeiten:

$$\begin{aligned}
 \text{a.) } & |s\rangle + |s\rangle \rightarrow |\sigma_g\rangle, \quad |s\rangle - |s\rangle \rightarrow |\sigma_u^*\rangle \\
 \text{b.) } & |p_y\rangle + |p_y\rangle \rightarrow |\pi_u\rangle, \quad |p_y\rangle - |p_y\rangle \rightarrow |\pi_g^*\rangle \\
 \text{c.) } & |p_z\rangle + |p_z\rangle \rightarrow |\sigma_u^*\rangle, \quad |p_z\rangle - |p_z\rangle \rightarrow |\sigma_g\rangle.
 \end{aligned}
 \tag{8.42}$$

Nicht-bindende Zustände werden mit einem Stern gekennzeichnet. Die π_u - und π_g^* -Orbitale sind jeweils zweifach entartet, da sie sich auch aus $|p_x\rangle$ Orbitalen ergeben. Für nicht-bindende Orbitale liegt stets eine Knotenebene senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Kerne vor. Wichtig ist, dass die Symmetrie der bindenden σ -Orbitale gerade ist, die der bindenden π -Orbitale aber ungerade ist.

Korrelationsdiagramme

Für einen Überblick über die relative energetische Lage der einzelnen Energieniveaus zueinander, können die beiden Extremfälle der getrennten Atome und das vereinigte Atom betrachtet werden. In Abbildung 22 rechts ist die Korrelation von Atomorbitalen und Molekülorbitalen beim Übergang vom vereinigten Atom zu den getrennten Konstituenten dargestellt. Auf der linken Seite ist das Korrelationsdiagramm zweiatomiger Moleküle dargestellt, die Abszisse korrespondiert mit dem Kernabstand. Die roten Übergänge beschreiben die bindenden Molekülorbitale, weil dort der Zustand mit geringem Kernabstand energetisch günstiger ist, als die getrennten Atome.

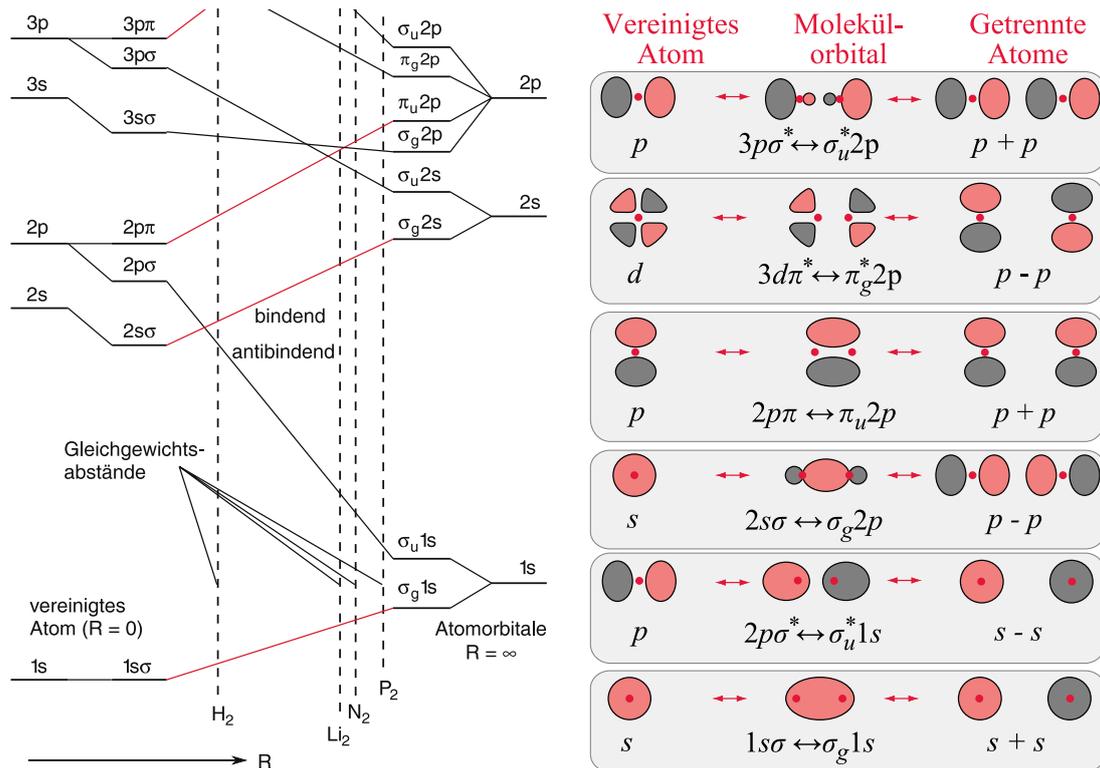


Fig. 22: Korrelationsdiagramme

Termbezeichnung für Mehrelektronenmoleküle

Wie in der Atomphysik wird die Multiplizität $2S+1$ durch einen linken, oberen Index gekennzeichnet. Die Projektion des Gesamtbahndrehimpulses $M_L = \sum m_{l_i}$ auf die Molekülachse wird durch einen großen, griechischen Buchstaben gekennzeichnet

$$\Lambda \equiv \Sigma (M_L = 0), \quad \Lambda \equiv \Pi (M_L = \pm 1), \quad \Lambda = \Delta (M_L = \pm 2). \tag{8.43}$$

Die Bezeichnungen für die elektronischen Zustände lauten X für den Grundzustand und A, B, \dots für die angeregten Zustände. Somit ergibt sich mit den obigen, möglichen Symmetrioperationen insgesamt die Bezeichnung für einen elektronischen Grundzustand:

$$X^{2S+1} \Lambda_{g/u}^{+/-}. \tag{8.44}$$

9 Rotation und Schwingung zweiatomiger Moleküle

Im Folgenden sollen nun zweiatomige, nicht starre Moleküle behandelt werden. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung ist nun die Gleichung für die Kernwellenfunktion zu lösen:

$$(T_K + E_n^{(0)}(R))\Psi_n(\mathbf{R}) = E\Psi_n(\mathbf{R}). \quad (9.1)$$

Die potentielle Energie E_n hängt jetzt nur noch vom Kernabstand $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ ab, sie ist also kugelsymmetrisch. Gleichung (9.1) entspricht also formal der Schrödinger-Gleichung für das H-Atom, und lässt sich in einen Radial- und Winkelanteil separieren. Es wird folgender Separationsansatz gewählt

$$\Psi(R, \vartheta, \varphi) = S(R)Y(\vartheta, \varphi). \quad (9.2)$$

Dabei bezeichnet $S(R)$ die Schwingungswellenfunktion und $Y(\vartheta, \varphi)$ die Kugelflächenfunktion. Wie beim Wasserstoffatom folgt eine Gleichung für die Radialfunktion⁵

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dS}{dR} \right) + \frac{2M}{\hbar^2} \left[E - E_{\text{pot}}(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} \right] S = 0. \quad (9.3)$$

Durch diese Gleichung wird die Schwingung des Moleküls beschrieben. Der letzte Summand $J(J+1)\hbar^2/(2MR^2)$ gibt dann die Zentrifugalenergie an, wenn J die Quantenzahl der Gesamtdrehimpulses ist.

Der starre Rotator

Das einfachste Modell rotierender Moleküle erhält man, wenn man annimmt, dass sich der Kernabstand R bei der Rotation nicht ändert. Hier sind die beiden Kerne durch eine masselose *Stange* verbunden und rotieren um ihren gemeinsamen Schwerpunkt. Damit ergibt sich ein konstantes Trägheitsmoment $I_K = MR^2$.

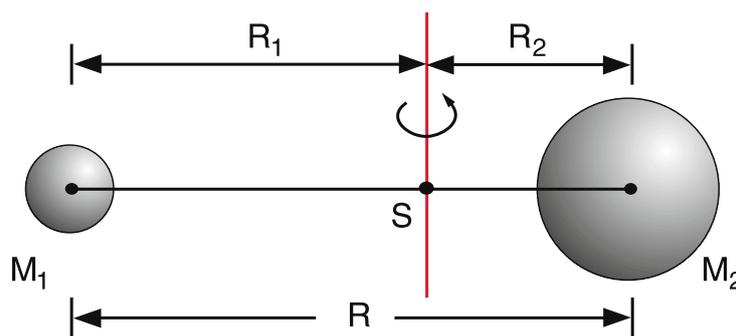


Fig. 23: Der starre Rotator

Somit verschwindet in Gleichung (9.3) die Ableitung nach R , weshalb für nichttriviale Lösungen der Wellenfunktion der Ausdruck

$$\left[E - E_{\text{pot}}(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} \right] \stackrel{!}{=} 0 \quad (9.4)$$

⁵DEMTRÖDER, Molekülphysik. S.82

gelten muss. Für reine Rotationsvorgänge ist $E = E_{\text{rot}} + E_{\text{pot}}$, weshalb bei Wahl des Energie-nullpunktes $E_{\text{pot}}(R_e) = 0$ im Gleichgewichtszustand $R = R_e$ für die Rotationsenergie

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_e^2} \quad \text{mit } J = 0, 1, 2, \dots \quad (9.5)$$

folgt. Es zeigt sich, dass die Energie quadratisch mit der Impulsquantenzahl J ansteigt. Der Abstand zwischen benachbarten Rotationsniveaus

$$\Delta E(J) = E(J+1) - E(J) = \frac{(J+1)\hbar^2}{MR_e^2} \quad (9.6)$$

nimmt linear mit J zu. In der Spektroskopie werden statt der Energiewerte E meist Termwerte $F = E/(hc)$ in Wellenzahlen $[\frac{1}{\text{cm}}]$ angegeben, da dann auch die Termdifferenzen ΔF , die bei der Absorption oder Emission von Strahlung der Energie $h\nu$ gemessen werden, in reziproken Wellenlängen erscheinen. In Termwerten ergibt sich (9.5) zu

$$F(J) = B_e J(J+1) \quad \text{mit } B_e = \frac{\hbar}{4\pi c \mu R_e^2} \left[\frac{1}{\text{cm}} \right]. \quad (9.7)$$

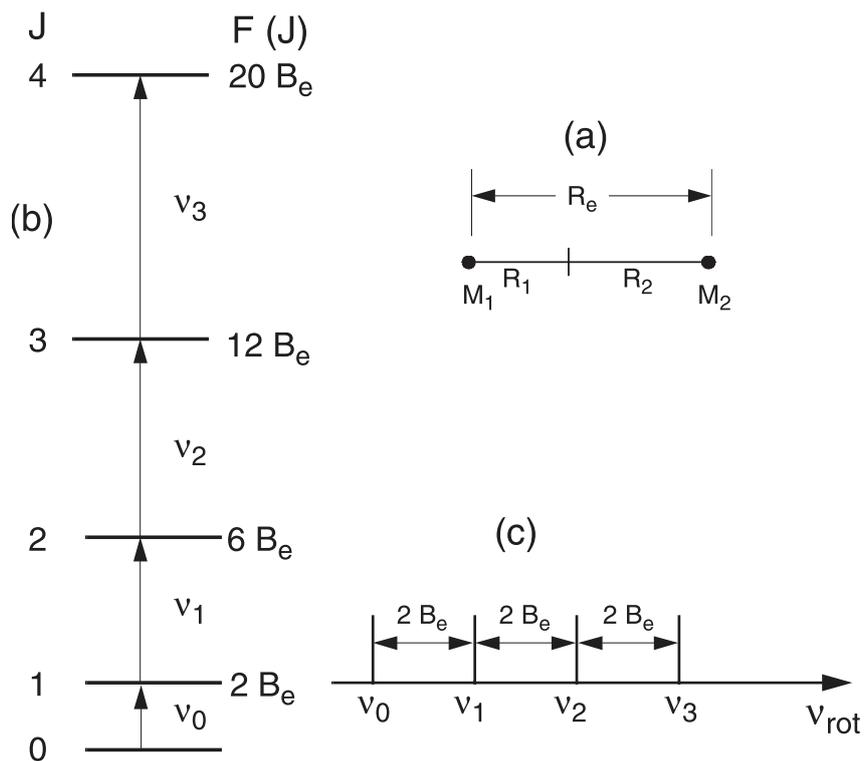


Fig. 24: a.) starrer Rotator, b.) Termschema, c.) Rotationsspektrum

Die Wellenzahl von Übergängen zwischen benachbarten Energieniveaus ist dann

$$\nu_{\text{rot}} = F(J+1) - F(J) = 2B_e(J+1). \quad (9.8)$$

Im Rotationsspektrum haben die Linien somit den konstanten Abstand $2B_e$. Man erhält also diskrete Eigenwerte, deren Abstand linear mit J zunimmt.

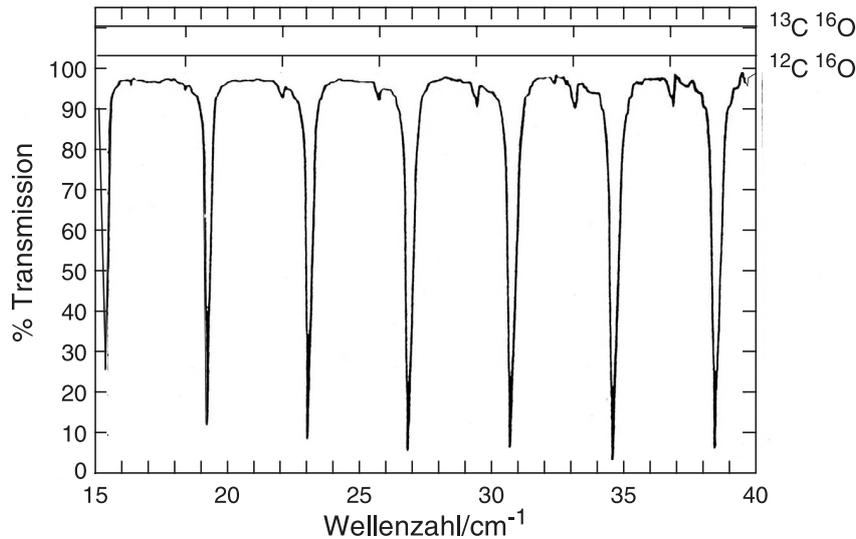


Fig. 25: Ausschnitt aus dem Rotationsspektrum des CO-Moleküls im Ferninfrarot für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (starke Linien) und $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ (schwache Linien) gemessen als Absorptionsspektrum.

Für ein nicht rotierendes Molekül mit $J = 0$ wird aus der Gleichung (9.3) für die Radialfunktion

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dS}{dR} \right) + \frac{2M}{\hbar^2} [E - E_{\text{pot}}(R)] S = 0. \quad (9.9)$$

Die Lösungen hängen nur noch von der Form der potentiellen Energie E_{pot} ab.

1. Näherung: harmonischer Oszillator

In der ersten Näherung gleicht das Potential einem harmonischen Oszillator mit dem Parabelpotential

$$E_{\text{pot}}(R) = \frac{k}{2} (R - R_e)^2 \quad (9.10)$$

mit der die Rückstellkraft $F = -k(R - R_e)$ beschreibenden Konstante k . Die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators ergeben sich dann zu⁶

$$E_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{M}}. \quad (9.11)$$

Die Energieeigenwerte liegen äquidistant und auch der tiefste Schwingungszustand mit $v = 0$ hat eine Nullpunktsenergie. Die Näherung des harmonischen Oszillators ist jedoch nur im Bereich $R \approx R_e$ ausreichend genau.

⁶DEMTRÖDER, Molekülphysik. S.89

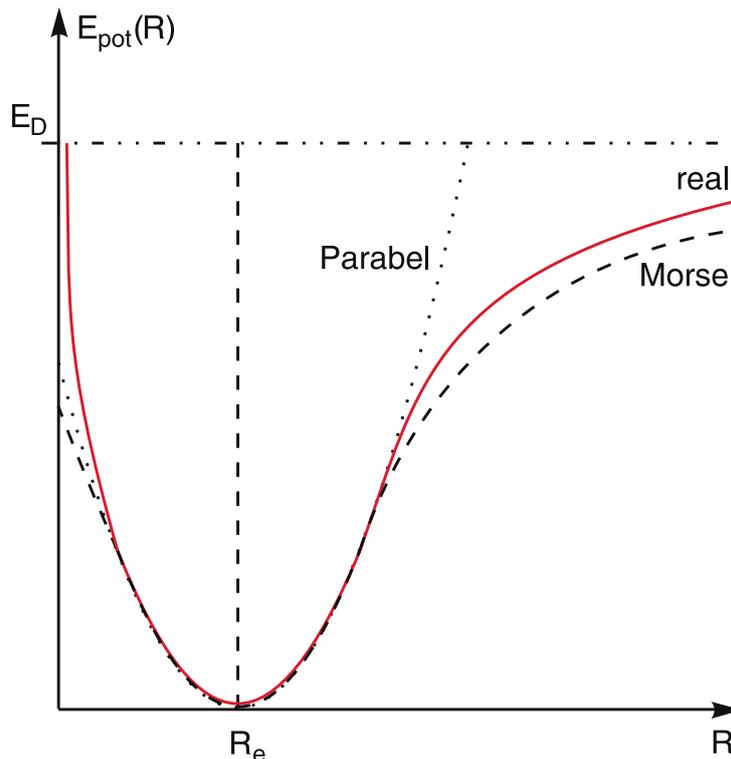


Fig. 26: Vergleich von Parabelpotential, Morsepotential und realem Potential für den Grundzustand des Na_2 -Moleküls.

2. Näherung: Morsepotential

Im allgemeinen weichen die beobachteten Schwingungsfrequenzen ω_{vib} von den konstanten Frequenzen des harmonischen Oszillators ab. Dies liegt daran, dass mit zunehmenden Kernabstand das Potential nicht gegen unendlich strebt, sondern gegen die Dissoziationsenergie des Moleküls konvergiert. Von MORSE wurde eine Potentialfunktion

$$E_{\text{pot}}(R) = E_D [1 - \exp(-a(R - R_e))]^2 \quad (9.12)$$

angegeben, die das reale Potential für Kernabstände $R > R_e$ gut beschreibt und im Unendlichen gegen die Dissoziationsenergie E_D konvergiert. Das Minimum des Potentials liegt im Gleichgewichtsabstand $E_{\text{pot}}(R_e) = 0$. Für kleine Kernabstände $R \rightarrow 0$ (abstoßender Teil) weicht das Morsepotential stark vom realen Potential ab.

Der Vorteil des Morsepotential besteht darin, dass hier ebenfalls die exakte Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung angegeben werden kann mit den Energieabständen

$$\Delta E(v) = E(v+1) - E(v) = \hbar\omega \left[1 - \frac{\hbar\omega}{2E_D}(v+1) \right]. \quad (9.13)$$

Die Energieabstände sind nun nicht mehr äquidistant, sondern nehmen mit steigender Wellenzahl v ab.

10 Spektren zweiatomiger Moleküle

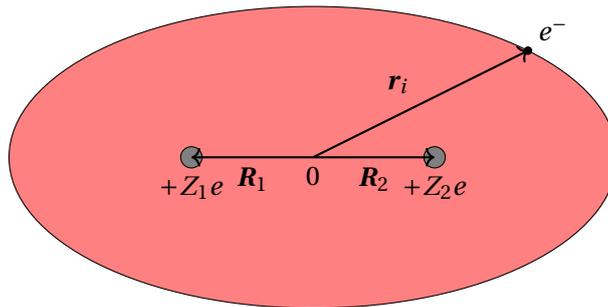
Wie beim Atom wird die Übergangswahrscheinlichkeit durch das Quadrat des Dipolmatrixelementes bestimmt⁷

$$\mathbf{M}_{ik} = \iint \Psi_i^* \mathbf{p} \Psi_k \, d\tau_{\text{el}} \, d\tau_{\text{K}}. \quad (10.1)$$

Die Integration erstreckt sich über alle Elektronen- und Kernkoordinaten. Der Dipoloperator \mathbf{p} lässt sich schreiben als

$$\mathbf{p} = -e \cdot \sum_i \mathbf{r}_i + Z_1 e \mathbf{R}_1 + Z_2 e \mathbf{R}_2 = \mathbf{p}_{\text{el}} + \mathbf{p}_{\text{K}}. \quad (10.2)$$

Für ein homonukleares Molekül ist $Z_1 = Z_2$ und $\mathbf{R}_1 = -\mathbf{R}_2$, sodass das Kerndipolmoment \mathbf{p}_{K} verschwindet. Homonukleare Moleküle (O_2 , N_2) haben in Dipolnäherung somit keine erlaubten Schwingungs-Rotationsübergänge innerhalb desselben elektronischen Zustands (siehe Gleichung (10.5)) im Infrarot-Bereich. Sie können die von der Erde abgestrahlte Wärme nicht absorbieren. Im Gegensatz zu CO_2 oder H_2O tragen sie deshalb nicht zum Treibhauseffekt bei.



Im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung lässt sich die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ als Produkt

$$\Psi = \Phi_{\text{el}} \cdot \chi_{\text{K}} \quad (10.3)$$

aus elektronischer Wellenfunktion $\Phi_{\text{el}}(\mathbf{r}, R)$ des starren Moleküls bei beliebigen Kernabstand R und der Kernwellenfunktion $\chi_{\text{K}}(\mathbf{R})$ schreiben. Durch Einsetzen von Gleichung (10.2) und (10.3) in (10.1) ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{ik} &= \int \Phi_i^* \cdot \chi_i^* (\mathbf{p}_{\text{el}} + \mathbf{p}_{\text{K}}) \Phi_k \cdot \chi_k \, d\tau_{\text{el}} \, d\tau_{\text{K}} \\ &= \int \chi_i^* \left[\int \Phi_i^* \mathbf{p}_{\text{el}} \Phi_k \, d\tau_{\text{el}} \right] \chi_k \, d\tau_{\text{K}} + \int \chi_i^* \mathbf{p}_{\text{K}} \left[\int \Phi_i^* \Phi_k \, d\tau_{\text{el}} \right] \chi_k \, d\tau_{\text{K}} \end{aligned} \quad (10.4)$$

Es lassen sich nun zwei Fälle unterscheiden:

1. Die Niveaus $|i\rangle$ und $|k\rangle$ gehören zum selben elektronischen Zustand, d. h. $\Phi_i = \Phi_k$. Dann besitzt der Integrand für die Elektronenverteilung im ersten Summanden eine

⁷DEMTRÖDER, Atome, Moleküle und Festkörper S.303

ungerade Parität (Gesamtparität der Wellenfunktionen ist gerade und $\mathbf{p}_{\text{el}} \sim \mathbf{r}$ ist ungerade) und der erste Summand verschwindet. Aufgrund der Orthonormalität von Φ_i und Φ_k folgt nun

$$\mathbf{M}_{ik} = \int \chi_i^* \mathbf{p}_{\text{K}} \chi_k \, d\tau_{\text{K}}. \quad (10.5)$$

2. Die Niveaus $|i\rangle$ und $|k\rangle$ gehören zu verschiedenen elektronischen Zuständen, d. h. $\Phi_i \neq \Phi_k$. In diesem Fall verschwindet der zweite Summand aufgrund der bereits erwähnten Orthonormalität, womit sich das Übergangsmatrixelement ergibt zu

$$\mathbf{M}_{ik} = \int \chi_i^* \left[\int \Phi_i^* \mathbf{p}_{\text{el}} \Phi_k \, d\tau_{\text{el}} \right] \chi_k \, d\tau_{\text{K}}. \quad (10.6)$$

Häufig hängt das elektronische Dipolmoment

$$\mathbf{M}_{ik}^{\text{el}} = \int \Phi_i^* \mathbf{p}_{\text{el}} \Phi_k \, d\tau_{\text{el}} \quad (10.7)$$

nur schwach von der Kernkoordinaten ab, sodass sich folgende Näherung ergibt

$$\mathbf{M}_{ik} \approx \mathbf{M}_{ik}^{\text{el}} \int \chi_i^* \chi_k \, d\tau_{\text{K}}. \quad (10.8)$$

Schwingungs-Rotations-Spektren

Man kann den Vektor \mathbf{p}_{K} zerlegen in seinen Betrag und den Einheitsvektor, der die Lage der Molekülachse zum ortsfesten x, y, z -Koordinatensystem beschreibt:

$$\mathbf{p}_{\text{K}} = e(Z_1 \mathbf{R}_1 + Z_2 \mathbf{R}_2) = e(Z_1 R_1 - Z_2 R_2) \mathbf{R}_0 \quad \text{mit } \mathbf{R}_0 = \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \\ \cos \vartheta \end{pmatrix} \quad (10.9)$$

Im Schwerpunktsystem gilt $R_1/R_2 = M_2/M_1$ und mit $R = R_1 + R_2$ folgt

$$\mathbf{p}_{\text{K}} = e \frac{M_2 Z_1 - M_1 Z_2}{M_1 + M_2} R \cdot \mathbf{R}_0 = e \cdot C(R) \cdot \mathbf{R}_0. \quad (10.10)$$

Mit dem aus der Born-Oppenheimer Näherung bekannten Produktansatz $\chi_{\text{K}} = S(R) Y(\vartheta, \varphi)$ erhält man

$$\mathbf{M}_{ik} = \left[\underbrace{\int \Psi_{\text{vib},i}^* e C(R) \Psi_{\text{vib},k} \, dR}_{M_{ik}^{\text{vib}}} \right] \cdot \left[\underbrace{\int \Psi_{\text{rot},i}^* \mathbf{R}_0 \Psi_{\text{rot},i} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}_{M_{ik}^{\text{rot}}} \right] \quad (10.11)$$

mit den Abkürzungen $\Psi_{\text{vib}} = R \cdot S(R)$ und $\Psi_{\text{rot}} = Y(\vartheta, \varphi)$. Der erste Faktor von (10.11) hängt nicht von der Richtung der Molekülachse ab und beschreibt Schwingungsübergänge zwischen den Zuständen $\Psi_{\text{vib},i}$ und $\Psi_{\text{vib},k}$. Der zweite Faktor bestimmt die Rotationsübergänge.

Reine Schwingungs- bzw. Rotationsübergänge

Der Betrag des Dipolmomentes des Kerngerüsts lässt sich nun in eine Taylorreihe mit Entwicklungspunkt R_e entwickeln

$$p_K(R) = p_K(R_e) + \left. \frac{d}{dR} p_K \right|_{R_e} \cdot (R - R_e) + \dots \quad (10.12)$$

Damit ergibt sich für das Dipolmatrixelement für Schwingungen:

$$M_{ik}^{\text{vib}} = p_K(R_e) \int \Psi_{\text{vib},i}^* \Psi_{\text{vib},k} dR + \left. \frac{d}{dR} p_K \right|_{R_e} \int \Psi_{\text{vib},i}^* (R - R_e) \Psi_{\text{vib},k} dR. \quad (10.13)$$

Für den Fall $i \neq k$ bleibt aufgrund der Orthonormalität der Wellenfunktionen nur der Term

$$M_{ik}^{\text{vib}} = \left. \frac{d}{dR} p_K \right|_{R_e} \int \Psi_{\text{vib},i}^* R \Psi_{\text{vib},k} dR \quad (10.14)$$

übrig. Setzt man für die Schwingungs-Wellenfunktionen die des harmonischen Oszillators ein, so verschwindet das Matrixelement nur für benachbarte Zustände nicht. Das lässt sich mit der Einführung der Leiteroperatoren zeigen, durch ein analoges Verfahren wie bei dem Beispiel auf Seite 6. Es folgt dann die Auswahlregel

$$i - k = \Delta v = \pm 1. \quad (10.15)$$

Die Schwingungsübergänge benachbarter Schwingungsniveaus sind nur dann möglich, wenn sich das Dipolmoment mit dem Kernabstand ändert

$$\frac{dp_K}{dR} \neq 0. \quad (10.16)$$

Für den anharmonischen Oszillator gibt es auch von Null verschiedene Beiträge für

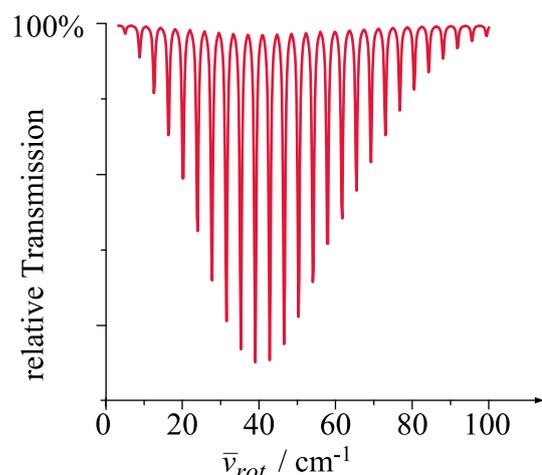
$$\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots \quad (10.17)$$

Für $i = k$ ist das Matrixelement konstant aufgrund der Orthonormierung der Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators.

Es sind ebenfalls reine Rotationsübergänge möglich. M_{ik}^{rot} sind bereits von den atomaren Übergängen her bekannt (siehe Gleichung (3.45)). Es ergeben sich die bekannten Auswahlregeln

$$\Delta J = 0, \pm 1. \quad (10.18)$$

Im rechtsstehenden Bild ist ein synthetisiertes Rotationsspektrum von CO im Infrarotbereich dargestellt. Die Linien haben einen Abstand von $2B_e \sim 3,8 \frac{1}{\text{cm}}$. Die Intensität der Absorptionslinien ergibt sich durch die Besetzungswahrscheinlichkeit der Rotationsübergänge in Abhängigkeit von J und der Temperatur T ⁸.



Es lässt sich für einen Schwingungsübergang vom Grundzustand $v = 0 \rightarrow v = 1$ zwischen dem R -Zweig und dem P -Zweig unterscheiden. Es gilt hier für die Rotationsquantenzahl

⁸Siehe Übungsserie 9

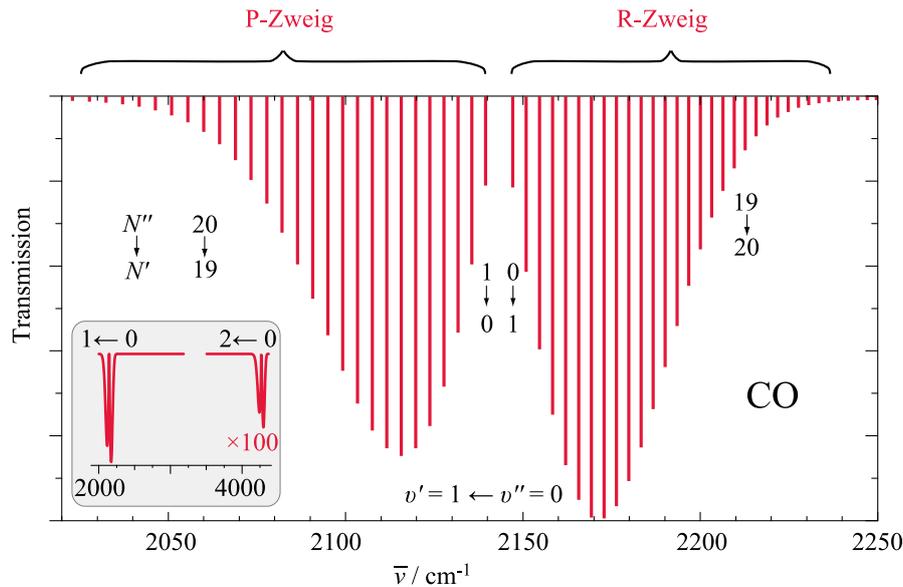


Fig. 27: Simulierte Rotationsschwingungsbande für CO (*R*- und *P*-Zweig) im elektronischen Grundzustand. Es findet ein Schwingungsübergang bei einer Temperatur von 293 K statt. Der Einschub zeigt auch die zweite harmonische ($\nu = 2 \rightarrow \nu = 0$).

- *R*-Zweig: $\Delta J = +1 \quad \nu = \nu_0 + 2B_e(J + 1)$
- *P*-Zweig: $\Delta J = -1 \quad \nu = \nu_0 - 2B_e(J)$.

Der ebenfalls theoretisch mögliche *Q*-Zweig mit $\Delta J = 0$ tritt für Übergänge im gleichen elektronischen Zustand nicht auf, da das emittierte Photon einen Impuls trägt und dadurch die Impulserhaltung verletzt werden würde.

Elektronische Übergänge

Zur Beschreibung elektronischer Übergänge ergibt sich mit dem üblichen Produktansatz

$$\mathbf{M}_{ik} = \mathbf{M}_{ik}^{\text{el}} \cdot \underbrace{\int \Psi_{\text{vib},i}^*(R - R_e) \Psi_{\text{vib},k} dR}_{\sqrt{\text{FCF}}} \cdot \underbrace{\int \Psi_{\text{rot},i}^*(R - R_e) \Psi_{\text{rot},k} \sin \vartheta d\vartheta \sin \varphi}_{\sqrt{\text{HLF}}} \quad (10.19)$$

mit dem *Franck-Condon-Faktor* FCF und dem *Hönl-London-Faktor* HLF.

Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang ist $\propto |\mathbf{M}_{ik}|^2$. Der Schwingungsanteil wird durch den Franck-Condon-Faktor beschrieben und entspricht dem Überlappintegral der Schwingungswellenfunktionen zwischen den Zuständen $|i\rangle$ und $|k\rangle$.

Franck-Condon-Prinzip:

Der Übergang passiert so schnell, dass sich die Kerne nicht merklich bewegen während des Übergangs. Im Potentialdiagramm erfolgt der Übergang somit *senkrecht* entlang eines konstanten Kernabstandes.

In Abbildung 28 ist zu sehen, dass bei gegeneinander verschobenen Potentialkurven Schwingungsübergänge mit $\Delta \nu \neq 0$ auftreten können, da die Übergänge senkrecht erfolgen. An den

Rändern der Potentialtopfes haben die Elektronen ähnlich wie bei einem Pendel die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

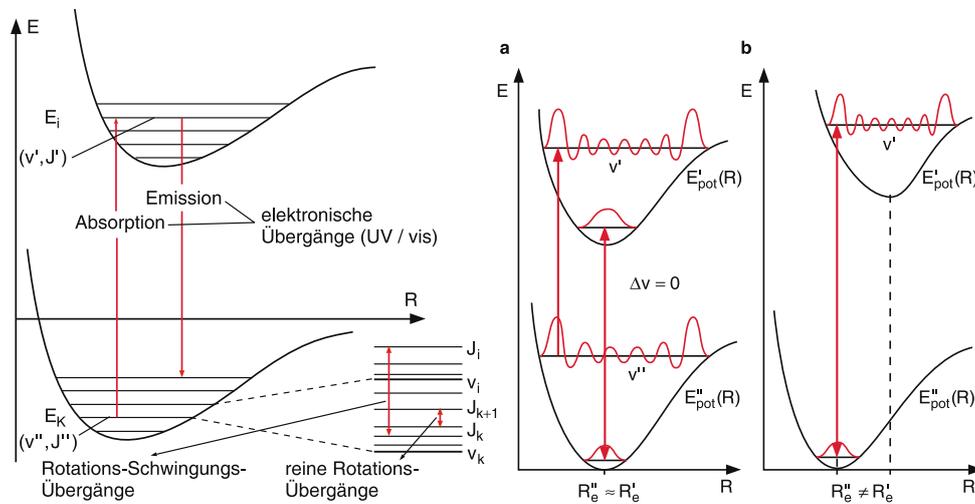


Fig. 28: Links: Schematische Darstellung der Schwingungs- und Rotationsstruktur eines elektronischen Übergangs, Rechts: Bevorzugte Schwingungsübergänge a) mit $\Delta v = 0$ bei ähnlichen Potentialen und b) $\Delta v \neq 0$ bei verschobenen Potentialkurven.