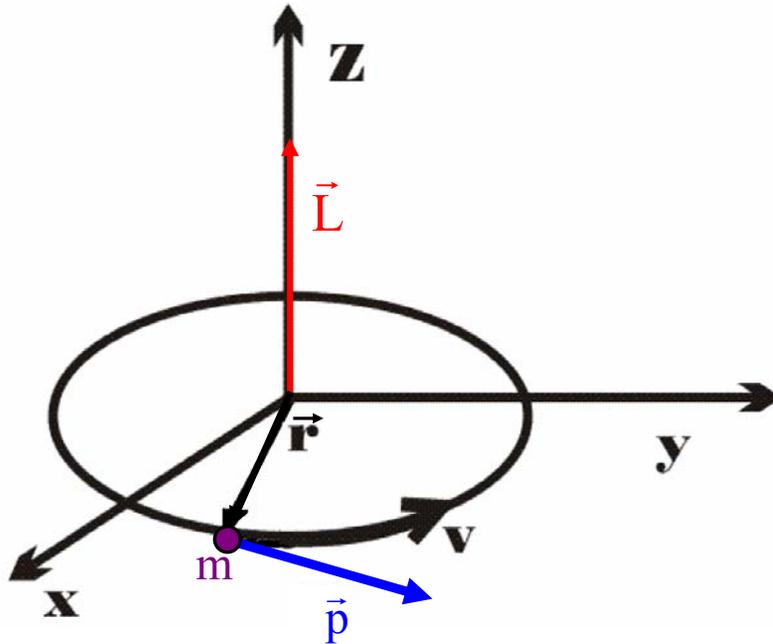
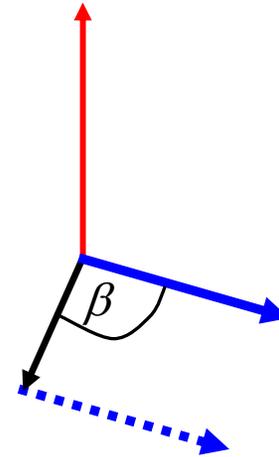


# Drehimpuls – Allgemeine Behandlung



Klassisch:  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times m\vec{v}$



Kreuzprodukt zweier Vektoren:

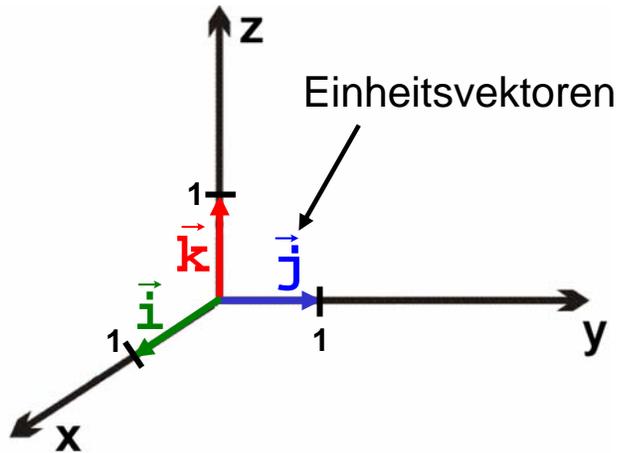
$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = |\vec{r}| \cdot |\vec{p}| \cdot \sin \beta$$

Bewegungsrichtung  
des  $e$



Drehimpuls  
= Daumen

# Drehimpuls – Allgemeine Behandlung



Vektordarstellung:

$$\vec{L} = L_x \vec{i} + L_y \vec{j} + L_z \vec{k}$$

$$\vec{r} = r_x \vec{i} + r_y \vec{j} + r_z \vec{k}$$

$$\vec{p} = p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k}$$

Vektorprodukt in Determinantenschreibweise:

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ r_x & r_y & r_z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \vec{i} \begin{vmatrix} r_y & r_z \\ p_y & p_z \end{vmatrix} - \vec{j} \begin{vmatrix} r_x & r_z \\ p_x & p_z \end{vmatrix} + \vec{k} \begin{vmatrix} r_x & r_y \\ p_x & p_y \end{vmatrix} = \\ &= \underbrace{(r_y p_z - r_z p_y)}_{L_x} \vec{i} + \underbrace{(r_z p_x - r_x p_z)}_{L_y} \vec{j} + \underbrace{(r_x p_y - r_y p_x)}_{L_z} \vec{k} \end{aligned}$$

# Drehimpuls – Quantenmechanische Behandlung

Klassisch:

$$\Rightarrow L_x = r_y p_z - r_z p_y = y p_z - z p_y$$

$$L_y = r_z p_x - r_x p_z = z p_x - x p_z$$

$$L_z = r_x p_y - r_y p_x = x p_y - y p_x$$

Quantenmech.:  $p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \dots \text{etc.}$

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

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

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

Umrechnung in Polarkoordinaten:

$$\Rightarrow \hat{L}_x = i\hbar \left( \cot \vartheta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \sin \phi \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left( \cot \vartheta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \phi \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

# Drehimpuls – Quantenmechanische Behandlung

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

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

entspricht dem Winkelanteil von  $\nabla^2 = \nabla_{\vartheta, \phi}^2$

⇒ Zurückführen des Drehimpulsproblems auf das Problem des Starren Rotators mit freier Achse:

$$\hookrightarrow \text{SGL: } \nabla_{\vartheta, \phi}^2 \psi + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad | \cdot (-\hbar^2)$$

$$\Rightarrow -\hbar^2 \nabla_{\vartheta, \phi}^2 \psi = 2\mu r^2 E \psi$$

$$\Rightarrow \hat{L}^2 \psi = |\vec{L}|^2 \psi \quad \text{Eigenwertgleichung für } \hat{L}^2 ; \quad |\vec{L}|^2 = 2I \cdot E$$

# Drehimpuls – Quantenmechanische Behandlung

Einsetzen der Energieeigenwerte des Starren Rotators:

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell + 1)$$

$$\Rightarrow \hat{L}^2 = \cancel{\mathcal{A}} \cdot \frac{\hbar^2}{\cancel{\mathcal{A}}} \ell(\ell + 1) = \hbar^2 \ell(\ell + 1); \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Rightarrow \psi \equiv Y_{\ell, m}(\vartheta, \phi) \quad \text{Eigenfunktionen von } \hat{L}^2 = \text{Kugelflächenfunktionen}$$

$\Rightarrow$  Eigenwertgleichung für Quadrat des Drehimpulses:

$$\hat{L}^2 Y_{\ell, m}(\vartheta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell, m}(\vartheta, \phi)$$

Wellenfunktion des H-Atoms ist auch eine Eigenfunktion von  $\hat{L}^2$   
 $\rightarrow$  Eigenwerte von  $\hat{L}^2$  = scharfe Messwerte

$\Rightarrow$  erlaubte Werte für Drehimpuls:

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

# Drehimpuls – Quantenmechanische Behandlung

Lassen sich die Komponenten des Drehimpulsvektors im Experiment simultan zu  $\hat{L}^2$  bestimmen?

⇒ Prüfen der Kommutatoren  $\rightarrow \rightarrow \left[ \hat{L}_x, \hat{L}_y \right] = i\hbar \hat{L}_z$

$$\left[ \hat{L}_y, \hat{L}_z \right] = i\hbar \hat{L}_x$$
$$\left[ \hat{L}_z, \hat{L}_x \right] = i\hbar \hat{L}_y$$

⇒ Es lässt sich im Experiment nur eine Komponente des Drehimpulsvektors exakt messen (Heisenbergsche Unschärfe-Relation!)

⇒ Kommutatoren mit  $\hat{L}^2$  :  $\rightarrow \rightarrow \left[ \hat{L}^2, \hat{L}_x \right] = \left[ \hat{L}^2, \hat{L}_y \right] = \left[ \hat{L}^2, \hat{L}_z \right] = 0$

$\hat{L}^2$  kommutiert mit allen Komponenten-Operatoren

⇒ Im Experiment lassen sich das Betragsquadrat des Drehimpulses und eine Komponente des Drehimpulsvektors simultan bestimmen.

# Drehimpuls – Quantenmechanische Behandlung

Wahl von  $\hat{L}_z$  - Operator hat die einfachste Form  $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$

Eigenwertgleichung:  $\hat{L}_z \psi = L_z \cdot \psi \quad \psi = ?$

Ansatz:  $\psi = Y_{\ell, m}(\mathcal{G}, \phi)$   $\hat{L}^2, \hat{L}_x$  kommutieren  
 $\Rightarrow$  es existiert ein gemeinsamer Satz von Eigenfunktionen

Prüfen durch Einsetzen:

$$\hat{L}_z Y_{\ell, m_\ell}(\mathcal{G}, \phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} P_{\ell, m_\ell}(\cos \mathcal{G}) \cdot e^{im_\ell \phi} = L_z \cdot P_{\ell, m_\ell}(\cos \mathcal{G}) \cdot e^{im_\ell \phi} \quad \ell \geq m_\ell$$

$$\Rightarrow P_{\ell, m_\ell}(\cos \mathcal{G}) \cdot (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial \phi} e^{im_\ell \phi} = L_z \cdot P_{\ell, m_\ell}(\cos \mathcal{G}) \cdot e^{im_\ell \phi} \quad \Big| \div P_{\ell, m_\ell}(\cos \mathcal{G})$$

$$\Rightarrow \text{Eigenwertgleichung: } \hat{L}_z e^{im_\ell \phi} = L_z \cdot e^{im_\ell \phi} \quad = \text{Starrer Rotator mit raumfester Achse}$$

$$L_z = m_\ell \hbar \quad m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

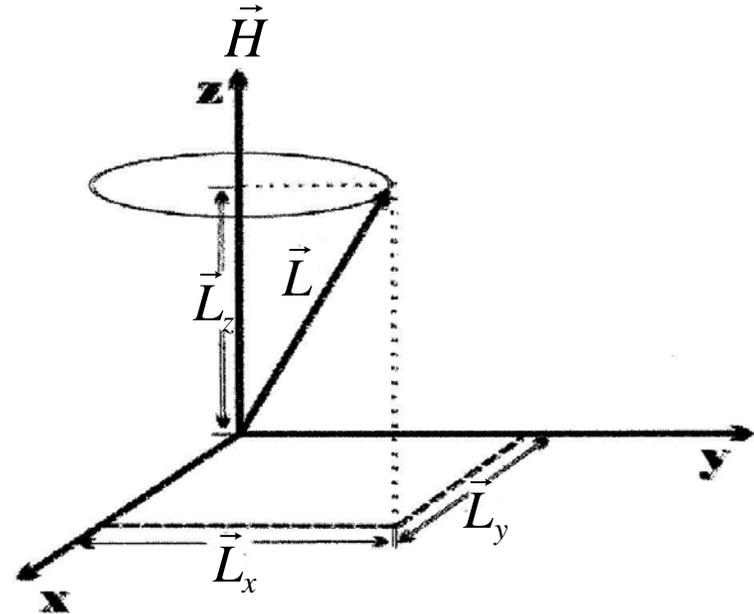
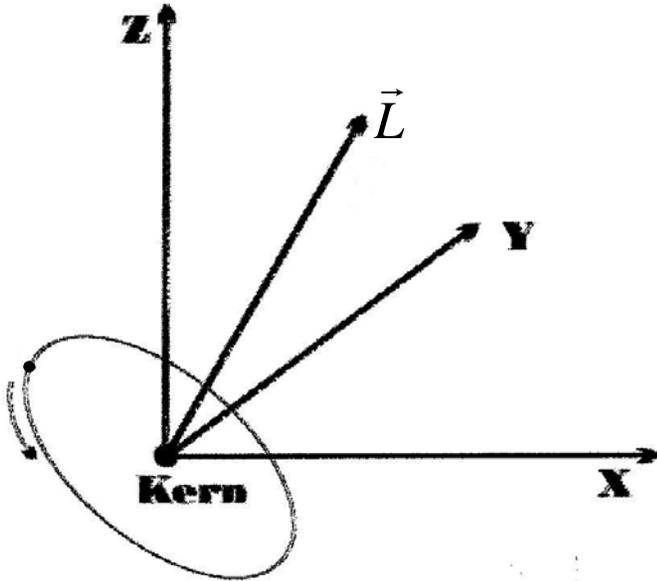
# Drehimpuls – Quantenmechanische Behandlung

Damit ergeben sich folgende Quantisierungsbedingungen für den Drehimpuls:

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

$$L_z = m_l \hbar \quad m_l = -l, -l+1, \dots, 0, 1, l-1, +l$$

# Bahndrehimpuls des H-Atoms

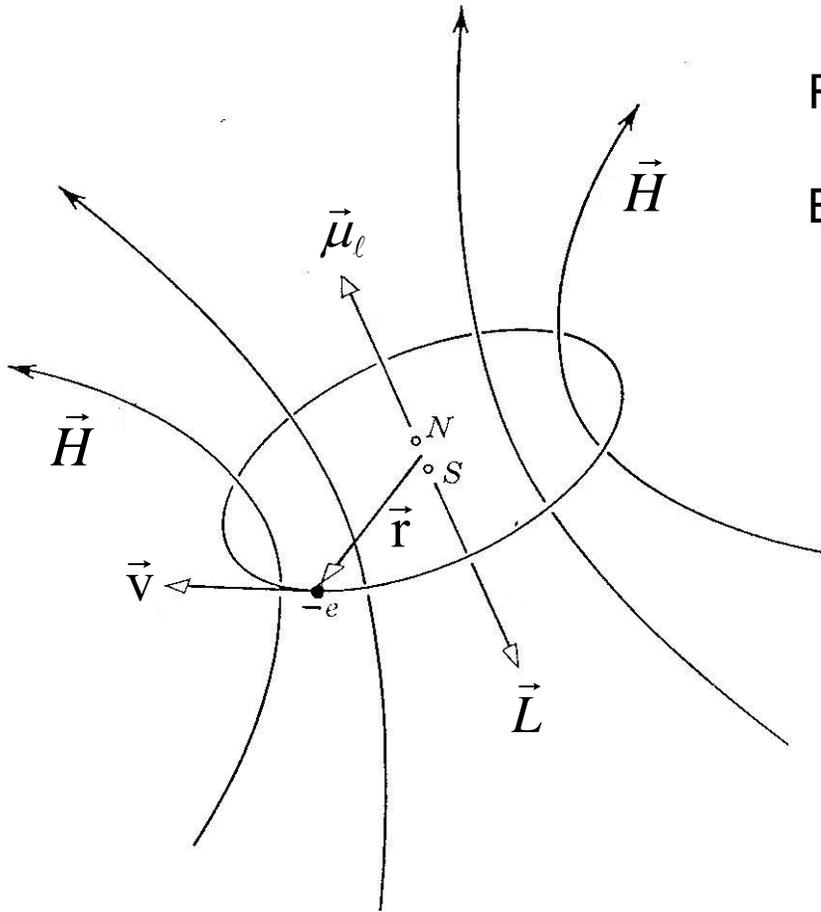


$\ell$  = Bahndrehimpuls-Quantenzahl  
 → Symmetrie der Orbitale  
 → Quantisierung des Drehimpulses  
 des Elektrons  $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$

s-Orbital:  $\ell=0 \Rightarrow$  kein Bahndrehimpuls  
 p,d,f,...  $\ell \neq 0 \Rightarrow$  Bahndrehimpuls

$m_\ell$  = Magnetische Quantenzahl  
 → Rotation um raumfeste Achse, z.B.  
 durch Magnetfeld  $\vec{H}$  definiert  
 → Aufhebung der Entartung der Zu-  
 stände mit gleichem  $\ell$

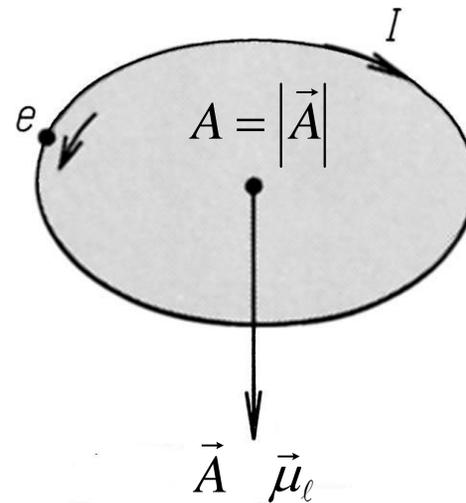
# Magnetisches Moment des H-Atoms



Rotierendes Elektron  $\leftrightarrow$  kleiner Stabmagnet

Beschreibung durch magnetisches Moment

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



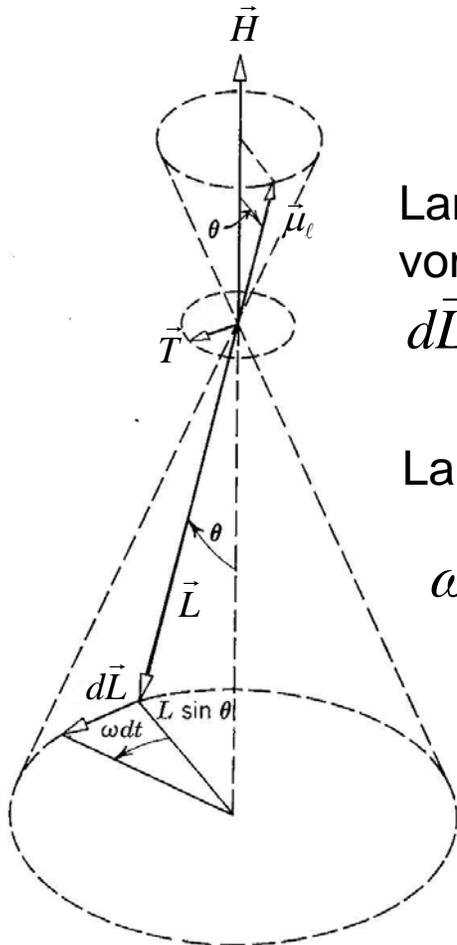
# Magnetisches Moment im externen Magnetfeld - Lamorpräzession

Klassisch: Drehmoment  $\vec{T} = d\vec{L}/dt$

$$\vec{T} = \vec{\mu}_\ell \times \mu_0 \vec{H} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \times \mu_0 \vec{H}$$

Quantenmechanisch: Richtungsquantelung

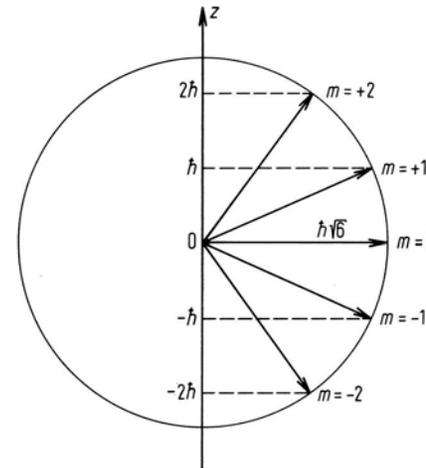
Beispiel:  $\ell = 2$



Lamorpräzession  
von  $\vec{L}$  um Winkel  
 $d\vec{L} = \omega dt$

Lamorfrequenz

$$\omega = \frac{\mu_B}{\hbar} \mu_0 \vec{H}$$

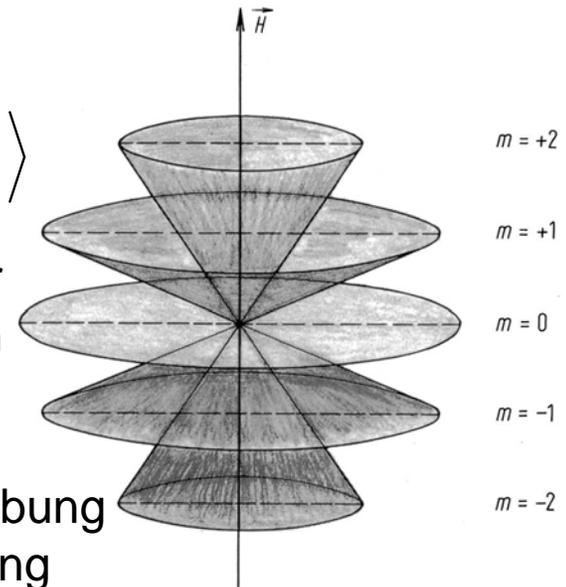


$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{\ell(\ell + 1)}$$

$$|\vec{L}_z| = \hbar |m_\ell|$$

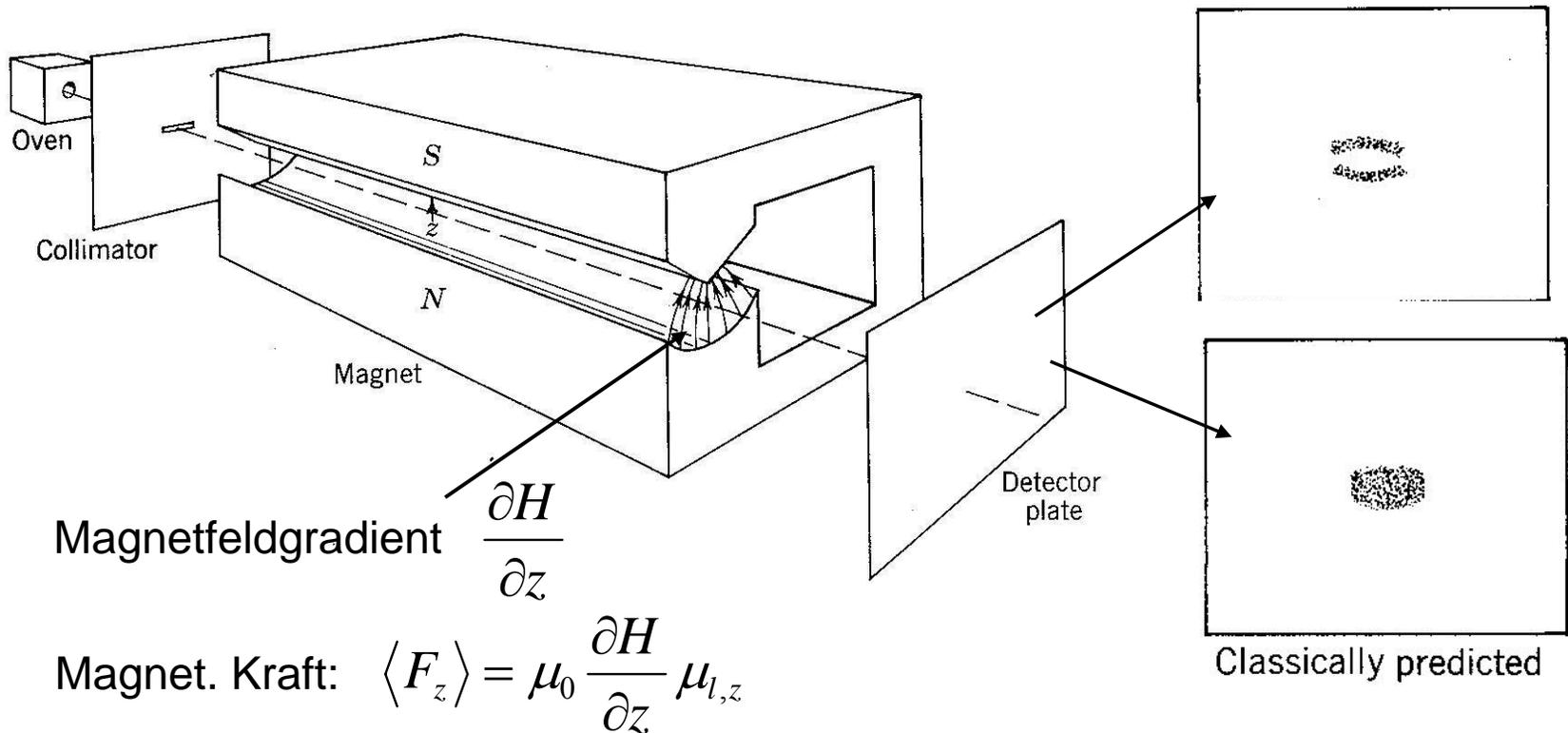
$$\langle \hat{L}_x \rangle = 0 = \langle \hat{L}_y \rangle$$

Verteilung der  
magnetischen  
Momente auf  
Kegelmantel.  
H-Feld: Aufhebung  
der m-Entartung



# Stern-Gerlach-Experiment und der Elektronenspin

1922 Stern&Gerlach: Messung des Magnet. Moments von Ag-Atomen



Ag klassisch: alle Orientierungen erlaubt  $\Rightarrow$  Abbildung des Spalts erwartet  
 Ag quantenmech.:  $2\ell + 1$  erlaubte Orientierungen  $\Rightarrow$  ungerade Bandenzahl  
 1927 Phipps&Taylor – H-Atom im Grundzustand  $\ell = 0 \Rightarrow \mu_\ell = 0$   
 aber: 2 Banden im Expt.

# Gesamtdrehimpuls – Spin-Bahn-Kopplung

$\ell > 0 \Rightarrow$  Elektron besitzt Bahndrehimpuls  
 $\Rightarrow \vec{L}$  und  $\vec{S}$  koppeln über die resultierenden Magnetfelder  
(Spin-Bahn-Kopplung)

$\Rightarrow$  Vektoraddition zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Für  $\vec{J}$  gelten die Quantisierungsbedingungen für Drehimpulse

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{j(j+1)}; \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

$$J_z = m_j \hbar \quad m_j = -j, -j+1, \dots, 0, 1, j-1, +j$$

Für die Quantenzahl  $j$  gilt wiederum:

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

# Gesamtdrehimpuls – Spin-Bahn-Kopplung

Beispiel: p-Elektron  $\ell = 1$ ,  $s = \frac{1}{2}$

$$\Rightarrow j = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \quad \text{oder} \quad j = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

Für  $m_j$  gibt es dann folgende Möglichkeiten

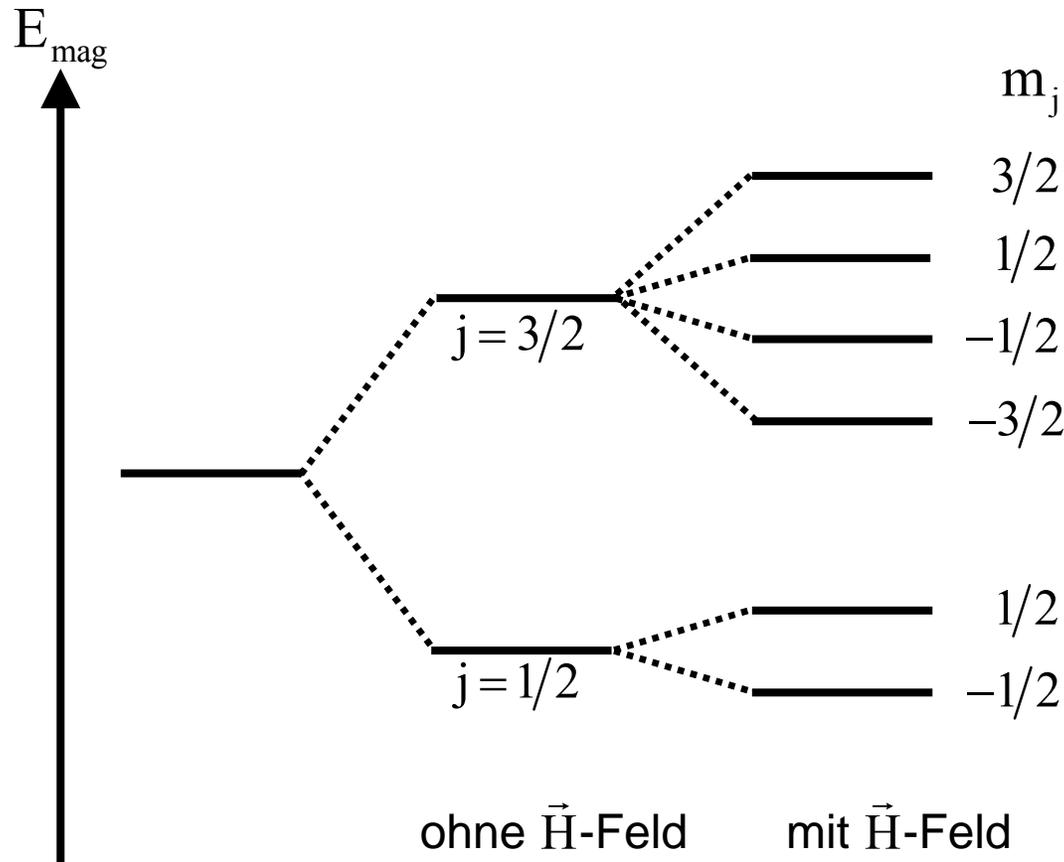
$$j = \frac{3}{2} \Rightarrow m_j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$$

$$j = \frac{1}{2} \Rightarrow m_j = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

Spin-Bahn-Kopplung  $\Rightarrow$  Zustände mit  $j = \frac{3}{2}$  und  $j = \frac{1}{2}$  unterscheiden sich bereits ohne  $\vec{H}$ -Feld energetisch

Mit  $\vec{H}$ -Feld erfolgt eine weitere Aufspaltung der Energieniveaus

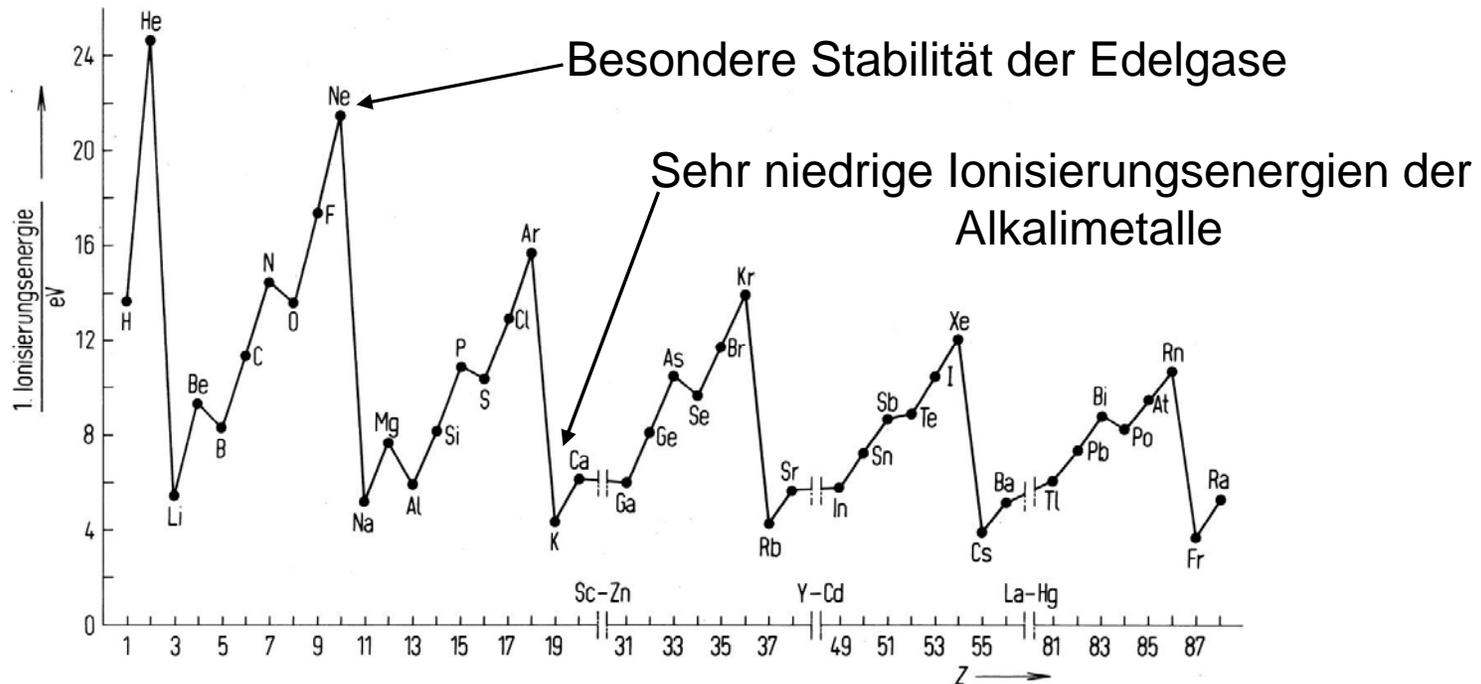
# Zeemann-Effekt – Aufspaltung der Energieniveaus durch Spin-Bahn-Kopplung



# 5. Atomaufbau und Periodensystem der Elemente

## 5.1 Historie: 1869 Meyer&Mendeleev: Konstruktion des Periodensystems aus der Periodizität chemischer und physikalischer Eigenschaften

- Wertigkeit der Ionen
  - formale Wertigkeit von Atomen in Verbindungen
  - Reaktives Verhalten
  - Atomvolumen
  - Ionisierungsenergien
- } ⇒ Anordnung der Elektronen in Schalen



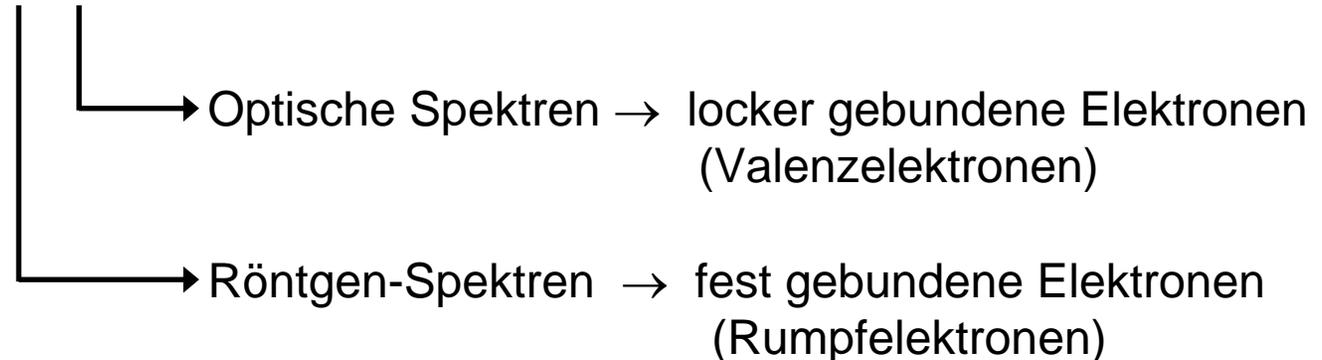
# 5. Atomaufbau und Periodensystem der Elemente

Ionisierungsenergien:

- Besondere Stabilität der Edelgase
  - sehr niedrige 1. Ionisierungsenergien der Alkalimetalle
  - 2. Ionisierungsenergie: maximal für Alkalimetalle  
minimal für Erdalkalimetalle
  - Alkalimetalle – einwertig; Erdalkalimetalle - zweiwertig
- } ⇒ Aufbau neuer Schalen mit Alkalimetallen

Ab 1920: Erklärung des Atomaufbaus und des Periodensystems aus der Quantenmechanik

Spektren  $\Leftrightarrow$  Aufbau von Mehrelektronen-Atomen



# 5. Atomaufbau und Periodensystem der Elemente

## 5.2 Wasserstoffähnliche Atome

→ Einelektronen-Atome

→ Alkali-Metalle

### 5.2.1 Einelektronen-Atome: H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, Be<sup>3+</sup>, ...

→ Einführung der Kernladung in  $E_{\text{pot}} = V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$

→ Lösen der SGL analog zu H-Atom

$$\begin{array}{l} \downarrow \\ \rightarrow E_n(Z) = -\frac{\mu_e e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \end{array}$$

→ Einführung von  $Z$  in Wellenfunktion,

z.B. Grundzustand 1s:  $\psi_{1s} = \text{const} \cdot e^{-Z\rho}$

## 5. Atomaufbau und Periodensystem der Elemente

⇒ Elektronenwolke näher am Kern lokalisiert, da stärkere Anziehung durch höhere Kernladung

$$\Rightarrow r_{\text{H}} > r_{\text{He}^+} > r_{\text{Li}^{2+}} \dots$$

⇒ Spektrallinien zu höheren Wellenzahlen verschoben, aber Spektren qualitativ analog zum Spektrum des H-Atoms

### 5.2.2 Alkali-Metalle:

Optische Spektren durch äußeres Elektron (s-Elektron) bestimmt  $\Leftrightarrow$  „Leuchtelektron“

Innere Elektronen schirmen Kernladung ab  $\Rightarrow Z \rightarrow Z_{\text{eff}} < Z$

Innere Elektronen + Atomkern = Atomrumpf

Komplikation:  $Z_{\text{eff}}$  kann nicht als Punktladung am Ort des Kerns beschrieben werden

# 5. Atomaufbau und Periodensystem der Elemente

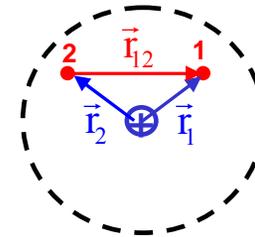
⇒ Kugelsymmetrie der potentiellen Energie geht verloren

↳  $E_n = f(\ell) \Rightarrow n^2$ -fache Entartung der Energieniveaus wird aufgehoben

## 5.3 Mehrelektronen-Atome – generelle QM-Beschreibung

Einfachstes Beispiel: Helium -  $Z = 2$ ,  $2e^-$

Hamilton-Operator:



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_1} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}$$

Anziehung Kern – Elektron 1      Anziehung Kern – Elektron 2      Elektron-Elektron-Abstoßung

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}; \quad i = 1, 2$$

## 5. Atomaufbau und Periodensystem der Elemente

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}; \quad \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_i}$$

Ohne **Elektron-Elektron-WW**: Hamiltonoperator = Summe von  $1e^-$  Hamiltonoperatoren

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \Rightarrow \psi = \psi_1(x_1, y_1, z_1) \cdot \psi_2(x_2, y_2, z_2)$$



Lösung der SGL  $\rightarrow$  Lösung des H-Atoms  $\rightarrow$  **Wasserstoff-Wellenfunktionen**

**Elektron-Elektron-Abstoßung**  $\Rightarrow \hat{H}$  nicht separierbar

$\downarrow$   
 $\rightarrow$  keine analytische Lösung der SGL möglich

$\Rightarrow$  **Näherungsverfahren** erforderlich

# 5.4 Näherungsverfahren – Das Variationsprinzip

## 5.4 Näherungsverfahren

### 5.4.1 Das Variationsprinzip

Berechnung der Erwartungswerte der Energien des Atoms:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau}{\int \psi_n^* \psi_n d\tau} = \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau$$

└─ wenn  $\psi_n$  normiert ist

$$\int \dots d\tau = \int \int \dots \int \dots dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \dots dx_N dy_N dz_N \quad \text{für } N\text{-Elektronen-System}$$

$$\psi_n = \text{Eigenfunktion von } \hat{H} \Rightarrow \langle E \rangle = E_n$$

$$\text{Berechnung von } \langle E \rangle \text{ mit Testfunktion } \Phi \Rightarrow \langle E_\Phi \rangle = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau}$$

Man kann zeigen: wenn  $\Phi \neq \psi_n \Rightarrow \langle E_\Phi \rangle > E_n$  **Variationsprinzip**

## 5.4 Näherungsverfahren – Das Variationsprinzip

Anschaulich: das in der Natur realisierte System hat immer die niedrigste Energie. Falsche Wellenfunktion  $\Rightarrow$  höhere Energie  
 $\Phi$  ist daher eine umso bessere Näherung für  $\psi_n$ , je niedriger  $\langle E_\Phi \rangle$  ist.

wenn  $\langle E_\Phi \rangle = E_n \Rightarrow \Phi = \psi_n$  ; wird aber in der Regel nicht erreicht

$\Rightarrow$  Beste Näherung wird durch Energieminimierung ermittelt:

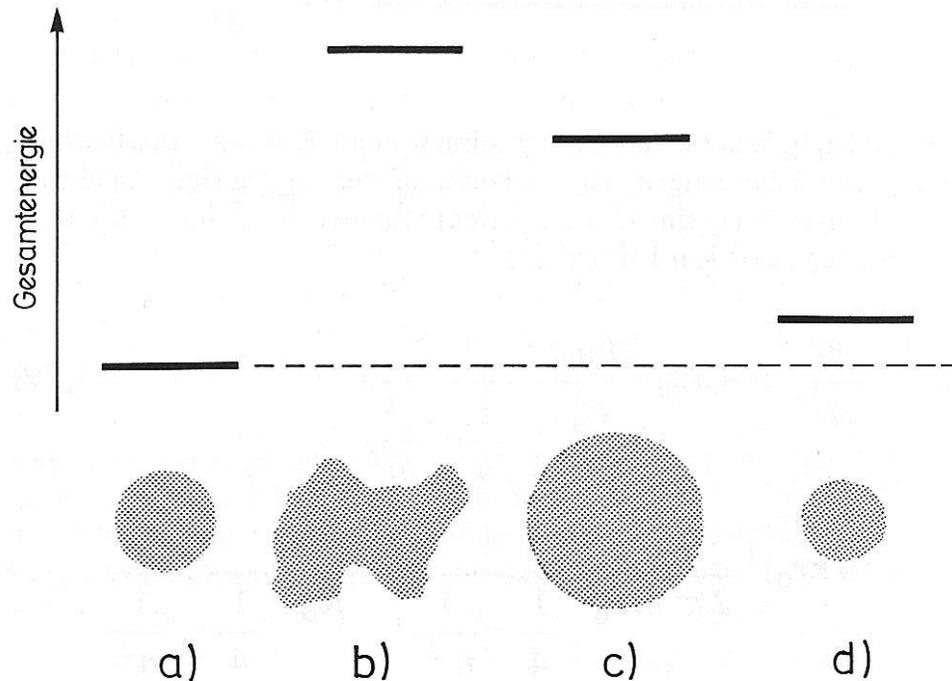
$$\Rightarrow \langle E_\Phi \rangle = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = \text{Minimum}$$

$\Rightarrow$  Energieminimierung durch Parametervariation:

$$\left( \frac{\partial \langle E_\Phi \rangle}{\partial c_i} \right)_{c_{j \neq i}} = 0 \quad \text{mit } \Phi = \Phi(c_1, c_2, \dots, c_k)$$

# Näherungsverfahren zur Lösung der SGL

## 1. Variationsmethode



**Abb. 3.13a – d.** Gesamtenergie des Elektrons im H-Atom. (a) Exakte Energie bei Lösen der Schrödinger-Gleichung (exakte Wellenfunktion  $\psi$ ). (b – d) Näherungswert  $\varepsilon$  für die Energie nach der Beziehung (3.35) für verschiedene Testfunktionen  $\phi$  (dargestellt durch Elektronenwolken, schematisiert).

Berechnung des Erwartungswerts der Energie mit Testfunktion  $\phi = \phi(c_1, c_2, \dots, c_k)$

$$\langle E_\phi \rangle = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} > E_n$$

Energieminimierung durch Koeffizientenvariation

$$\left( \frac{\partial \langle E_\phi \rangle}{\partial c_i} \right)_{c_{j \neq i}} = 0$$

$$\langle E_\phi \rangle = \textit{Minimum}$$

$\Rightarrow \phi$  beste Approximation von  $\psi_n$

## 5.4.2 Hartree-Fock-Methode des selbstkonsistenten Feldes

Ansatz: Gesamtwellenfunktion = Produkt aus wasserstoffähnlichen  
1-Elektronen-Wellenfunktionen

$$\Phi = g_1(r_1, \vartheta_1, \phi_1) \cdot g_2(r_2, \vartheta_2, \phi_2) \cdots g_N(r_N, \vartheta_N, \phi_N)$$

wobei  $g_i(r_i, \vartheta_i, \phi_i) = h_i(r_i, Z_{\text{eff},i}) \cdot Y_{l,m}^i(\vartheta_i, \phi_i)$

Beschreibt Abschirmung des Elektrons  $i$   
durch „Feld“ der anderen Elektronen

Winkelanteil wird von Elektron-Elektron-WW  
nicht beeinflusst

Möglicher Ansatz:  $h_i(r_i, Z_{\text{eff},i}) = R_{n,l}(r_i, Z_{\text{eff},i})$

Iteratives Verfahren zur Bestimmung der  $Z_{\text{eff},i}$  via Variationsprinzip:

1. Schritt: Variation von  $h_1$

$$\left( \frac{\partial \langle E_\Phi \rangle}{\partial Z_{\text{eff},1}} \right)_{Z_{\text{eff},j \neq 1}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Phi' = g'_1(r_1, \vartheta_1, \phi_1) \cdot g_2(r_2, \vartheta_2, \phi_2) \cdots g_N(r_N, \vartheta_N, \phi_N)$$

## 5.4.2 Hartree-Fock-Methode des selbstkonsistenten Feldes

2. Schritt: Variation von  $h_2$

$$\left( \frac{\partial \langle E_\Phi \rangle}{\partial Z_{\text{eff},2}} \right)_{Z_{\text{eff},j \neq 2}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Phi'' = \mathbf{g}'_1(r_1, \mathcal{Q}_1, \phi_1) \cdot \mathbf{g}''_2(r_2, \mathcal{Q}_2, \phi_2) \cdots \mathbf{g}_N(r_N, \mathcal{Q}_N, \phi_N)$$

Iterative Energieminimierung durch sukzessive Optimierung aller  $Z_{\text{eff},i}$

Abbruch wenn

$$\langle E_\phi \rangle = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau}{\int \phi^* \phi \, d\tau} = \text{konstant},$$

d.h. wenn

$$\langle E_{\phi^{n'+1}} \rangle - \langle E_{\phi^{n'}} \rangle < \varepsilon; \quad \varepsilon = \text{sehr kleine Zahl, z.B. } 10^{-4}$$

$$\Rightarrow Z_{\text{eff},i} = Z - \sigma_i$$

## 5.4.2 Hartree-Fock-Methode des selbstkonsistenten Feldes

$$\Rightarrow Z_{\text{eff},i} = Z - \sigma_i$$

$Z_{\text{eff},i}$  = effektive Kernladung für Elektron  $i$   
 $Z$  = Kernladung  
 $\sigma_i$  = Slater-Abschirmkonstante des Elektrons  $i$

Bsp. Ermittlung von  $\sigma$  für ein Außenelektron (4s) von Ca:

	herausgegriffenes Elektron	Anzahl der Elektronen	Beitrag zu $\sigma$ pro Elektron
4s		1 (4s')	0,35
3p 3s		8 (3s,3p)	0,85
2p 2s		8 (2s,2p)	1,0
1s		2 (1s)	1,0

Abb. 4.4. Berechnung von  $\sigma$  aus Einzelbeiträgen

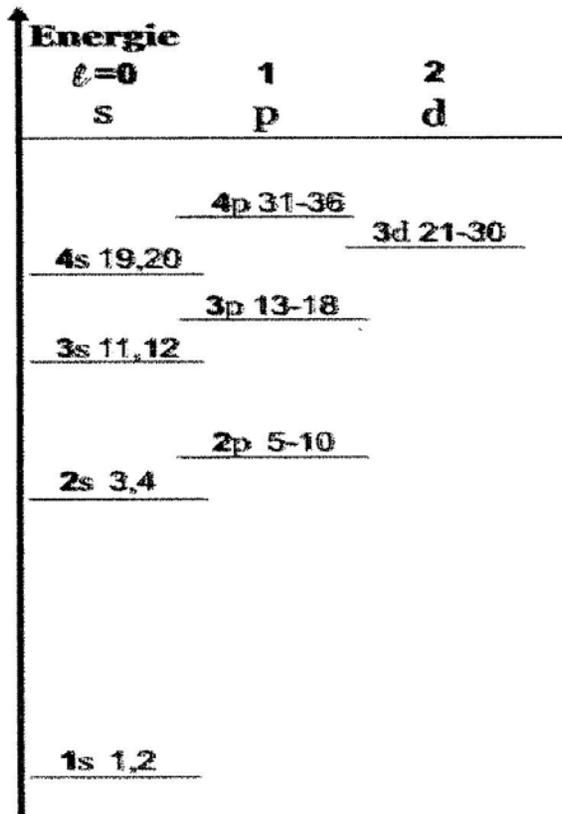
In diesem Schema ist das herausgegriffene Elektron ein 4s-Elektron (Ca-Atom). Die verbleibenden Elektronen in derselben Gruppe tragen 0,35 bei (Ausnahme 1s-Gruppe: 0,30). Die  $d, f$ -Gruppen tragen je 1,0 bei; die  $s, p$ -Gruppen tragen je 0,85 bei, wenn sie direkt unterhalb der Gruppe des betrachteten Elektrons liegen, die

noch tiefer liegenden tragen 1,0 bei. Es ist also in unserem Beispiel  $\sigma = 2 + 8 + 6,80 + 0,35 = 17,15$  und somit ist  $Z_{\text{eff}} = 20 - 17,15 = 2,85$ . Im einzelnen erhalten wir damit für ein Valenzelektron (Elektron im höchsten besetzten Zustand) die Werte in Tabelle 4.2.

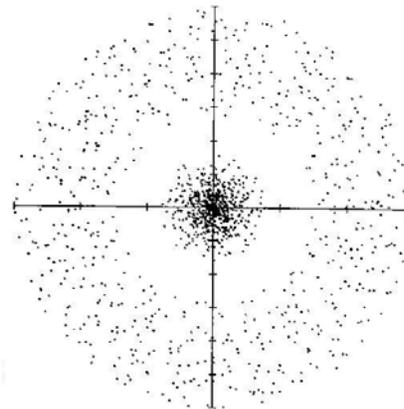
Atom	$\sigma$	$Z_{\text{eff}}$
He	0,30	$2 - 0,30 = 1,70$
Li	$2 \cdot 0,85 = 1,70$	$3 - 1,70 = 1,30$
Be	$0,35 + 2 \cdot 0,85 = 2,05$	$4 - 2,05 = 1,95$
B	$2 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 2,40$	$5 - 2,40 = 2,60$
C	$3 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 2,75$	$6 - 2,75 = 3,25$
N	$4 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 3,10$	$7 - 3,10 = 3,90$
O	$5 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 3,45$	$8 - 3,45 = 4,55$
F	$6 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 3,80$	$9 - 3,80 = 5,20$
Ne	$7 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 4,15$	$10 - 4,15 = 5,85$
Na	$8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1,00 = 8,80$	$11 - 8,80 = 2,20$
Mg	$1 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1,00 = 9,15$	$12 - 9,15 = 2,85$

# Energiediagramm von Mehrelektronenatomen

Zahl und Art der Orbitale wie bei H-Atom;  
Aber: Aufhebung der Entartung

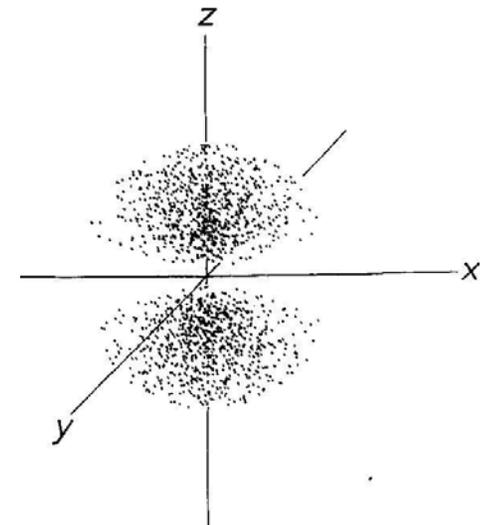


Ursache: unterschiedliche Abschirmung von s-, p- und d-Orbitalen



2s

größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort  $\Rightarrow$  geringere Abschirmung  $\Rightarrow$  niedrigere Energie

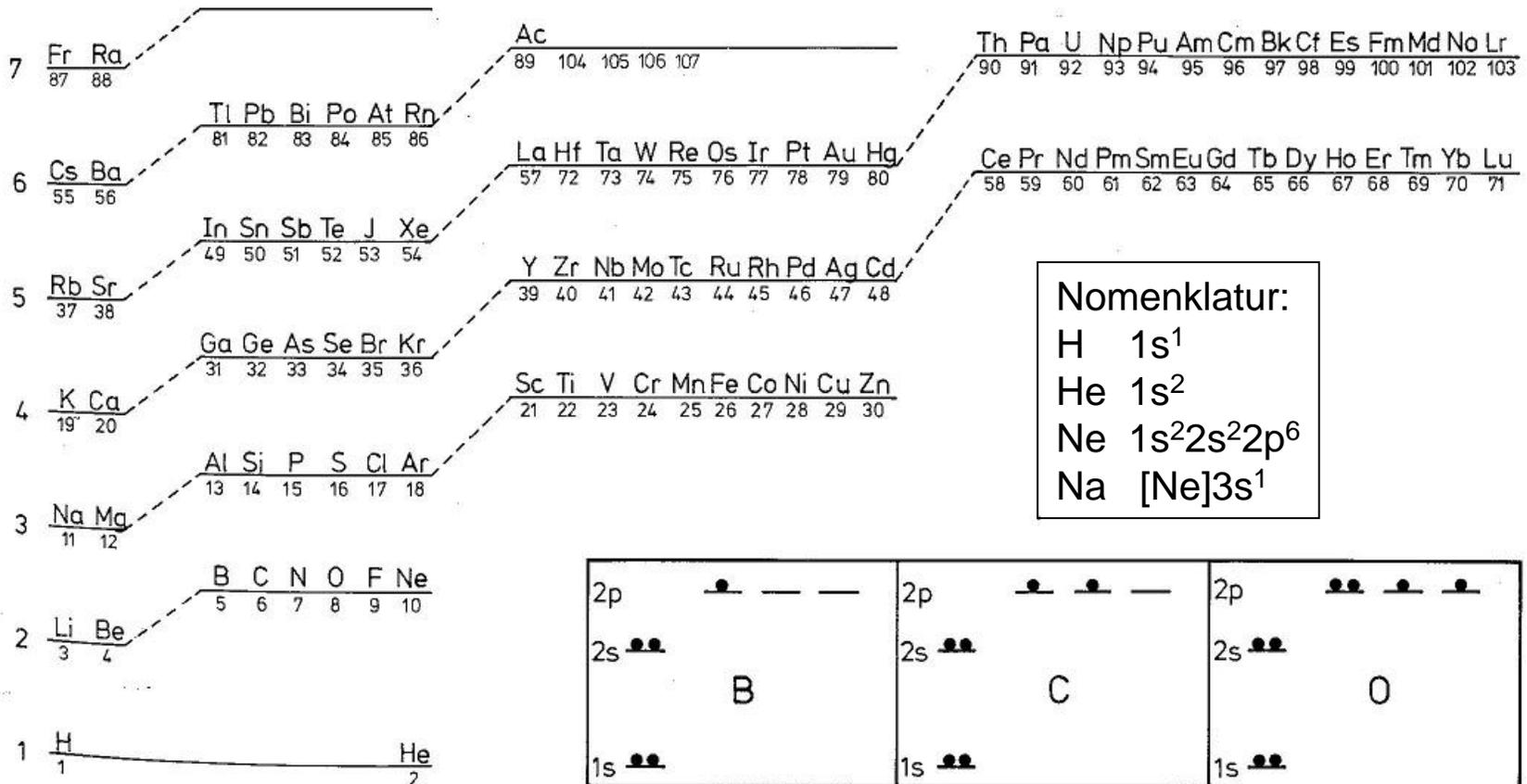


2p<sub>z</sub>

Knotenebene am Kernort  $\Rightarrow$  stärkere Abschirmung  $\Rightarrow$  höhere Energie

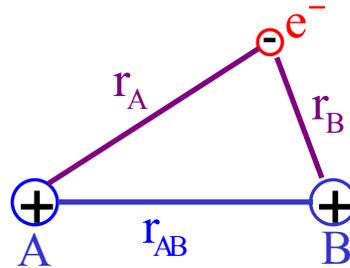
# Aufbau des Periodensystems

- Aufbauprinzip: 1) Energieniveau-Schema  
 2) Pauli-Verbot  
 3) Hundsche Regel



## 6.2 Kovalente Bindung

Einfachstes Molekül:  $\text{H}_2^+$



Hamiltonoperator: 
$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2}_{\text{Kern A}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_B^2}_{\text{Kern B}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2}_{\text{Elektron}} +$$
 Kinetische Energie

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \underbrace{\frac{1}{r_{AB}}}_{\substack{\text{Kern-Kern} \\ \text{Abstoßung}}} - \underbrace{\frac{1}{r_A}}_{\substack{e^- \text{ Anziehung} \\ \text{Kern A}}} - \underbrace{\frac{1}{r_B}}_{\substack{e^- \text{ Anziehung} \\ \text{Kern B}}} \right)$$

Potentielle Energie

$\hat{H}$  Nicht separierbar  $\Rightarrow \hat{H}\psi = E\psi$  nicht analytisch lösbar  $\Rightarrow$  Näherungen

## 6.3 Born-Oppenheimer Näherung

Kernbewegung viel langsamer als  $e^-$ -Bewegung  $\Leftrightarrow m_{A,B} \approx 1800 \cdot m_e$

$\Rightarrow E_{\text{kin}}$  von A,B vernachlässigbar klein gegenüber  $E_{\text{kin}}$  des  $e^-$

$\Rightarrow r_{AB} \approx$  konstant auf Zeitskala der **Elektronen**bewegung

$$\Rightarrow \hat{H}\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_A} \right) + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{AB}}}_{\text{Konstante}} \right) = E\psi$$

$$\Rightarrow \hat{H}\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_A} \right) \right) = \left( E - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{AB}}}_{E_{\text{el}}} \right) \psi$$

$E_{\text{el}} = E_{\text{el}}(r_{AB})$  Energie des Elektrons bei Kernabstand  $r_{AB}$

$\Rightarrow$  Lösung der SGL für verschiedene  $r_{AB}$  ( $r_{AB}$  als Parameter)

# Born-Oppenheimer Näherung - formal

Separation von  $\hat{H}$ :  $\hat{H} = \hat{H}_K(\vec{X}) + \hat{H}_{el}(\vec{X}, \vec{r}_e)$

$$\vec{X} = (x_A, y_A, z_A, x_B, y_B, z_B)$$

Kernkoordinaten

$$\vec{r}_e = (x_e, y_e, z_e)$$

Elektronenkoordinaten

Produktansatz:  $\psi = \psi_K(\vec{X}) \cdot \psi_{el}(\vec{X}, \vec{r}_e)$

Separation in 2 SGL:

**Elektron. SGL:**  $\hat{H}_{el}(\vec{X}, \vec{r}_e) \psi_{el}(\vec{X}, \vec{r}_e) = E_{el}(\vec{X}) \psi_{el}(\vec{X}, \vec{r}_e)$

**Kern SGL:**  $\hat{H}_K(\vec{X}) \psi_K(\vec{X}) = E \psi_K(\vec{X})$

Koordinatentransformation:  $m_A, m_B \rightarrow \mu_K$  ← Reduzierte Masse d. Kerne

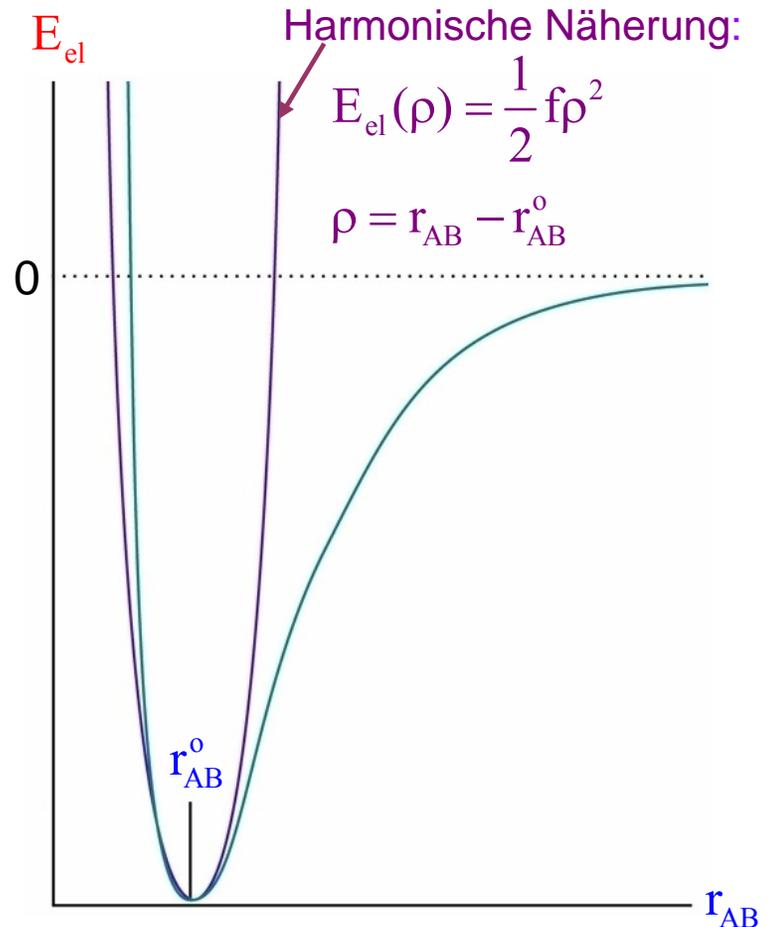
$\vec{X} \rightarrow r_{AB} \rightarrow \rho = r_{AB} - r_{AB}^0$  ← Gleichgewichtsabstand d. Kerne

# Born-Oppenheimer Näherung - formal

⇒ Elektron. SGL:  $\hat{H}_{\text{el}}(\rho, \vec{r}_e)\psi_{\text{el}}(\rho, \vec{r}_e) = E_{\text{el}}(\rho)\psi_{\text{el}}(\rho, \vec{r}_e)$

Kern SGL:  $\hat{H}_{\text{K}}(\rho)\psi_{\text{K}}(\rho) = E\psi_{\text{K}}(\rho)$

$$\hat{H}_{\text{K}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{K}}}\nabla_{\text{K}}^2 + E_{\text{el}}(\rho)$$



## 6.5 Berechnung des $H_2^+$ – Moleküliions nach der LCAO Methode

Als Wellenfunktion für  $H_2^+$  machen wir den Ansatz:

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (6.15)$$

Anschaulich bedeutet  $c_A$  und  $c_B$  die Wichtung der Beiträge der  $\psi$ -Funktionen der einzelnen Atome

$\psi$	=	Wellenfunktion der $H_2^+$
$\psi_A$	=	Wellenfunktion des H-Atoms A
$\psi_B$	=	Wellenfunktion des H-Atoms B
$c_A, c_B$	=	Konstanten, die man so anpasst, dass die geringste Energie herauskommt.

Man nennt diesen Ansatz zur Beschreibung von Molekülorbitalen (MO) die "Linear combination of atomic orbitals", LCAO-Methode.

$\psi_A$  und  $\psi_B$  können z.B. Gaußfunktionen oder die Wellenfunktionen des H-Atoms sein.

Rechenweg:

1) Konstruktion des Molekülorbitals (MO) durch Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO)

$$\psi_{MO} = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i \quad (6.16)$$

2) Berechnung des Erwartungswertes der Energie

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau} \quad (6.17)$$

3) Variation der Energie bezüglich der Koeffizienten  $c_i$ . Im Minimum gilt

$$\left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_i} \right)_{c_j \neq i} = 0, \quad \text{für } i = 1 \dots \dots \dots N \quad (6.18)$$

4) Das Gleichungssystem hat nichttriviale Lösungen, wenn die Säkulardeterminante verschwindet

$$|\text{Det}| = 0 \quad (6.19)$$

Aus der Lösung folgen N Werte für die Energie  $\langle E \rangle_k$

5) Aus der Säkulargleichung und der Normierungsbedingung lassen sich die Koeffizient  $c_i^k$  zu jedem  $\langle E \rangle_k$  bestimmen. Damit sind die MO's zu den betreffenden  $\langle E \rangle_k$  bekannt.

## Berechnung des Erwartungswertes der Energie

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau} \quad (6.17)$$

Setzt man den Ansatz für  $\psi$  ((6.15) in Gl. (6.17)) ein, so ergibt sich:

$$\langle E \rangle = \frac{\int (c_A \psi_A^* + c_B \psi_B^*) \hat{H} ((c_A \psi_A + c_B \psi_B)) \, d\tau}{\int (c_A \psi_A^* + c_B \psi_B^*) (c_A \psi_A + c_B \psi_B) \, d\tau} \quad (6.20)$$

Ausmultipliziert:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \{ c_A^2 \psi_A^* \hat{H} \psi_A + c_A c_B \psi_B^* \hat{H} \psi_A + c_A c_B \psi_A^* \hat{H} \psi_B + c_B^2 \psi_B^* \hat{H} \psi_B \} \, d\tau}{\int \{ c_A^2 \psi_A^* \psi_A + c_A c_B \psi_B^* \psi_A + c_A c_B \psi_A^* \psi_B + c_B^2 \psi_B^* \psi_B \} \, d\tau} \quad (6.21)$$

Wir nennen zur Abkürzung:

$$\left. \begin{aligned} \int \psi_A^* \hat{H} \psi_A \, d\tau &\equiv H_{AA} & \int \psi_B^* \hat{H} \psi_B \, d\tau &\equiv H_{BB} \\ \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B \, d\tau &\equiv H_{AB} & \int \psi_B^* \hat{H} \psi_A \, d\tau &\equiv H_{BA} \\ \int \psi_A^* \psi_B \, d\tau &= \int \psi_B^* \psi_A \, d\tau &&\equiv S \end{aligned} \right\} \quad (6.22)$$

Wenn wir normierte Funktionen  $\psi_A, \psi_B$  verwendet haben, so gilt

$$\int \psi_A^* \psi_A d\tau = 1, \quad \int \psi_B^* \psi_B d\tau = 1 \quad (6.23)$$

Es gilt (wenn  $\hat{H}$  ein hermitescher Operator ist, was hier immer der Fall ist)

$$\int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau = \int \psi_B^* \hat{H} \psi_A d\tau \rightarrow H_{AB} = H_{BA} \quad (6.24)$$

Damit ergibt sich für  $\langle E \rangle$ :

$$\langle E \rangle = \frac{c_A^2 H_{AA} + 2c_A c_B H_{AB} + c_B^2 H_{BB}}{c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2} \quad \begin{array}{l} \text{Abkürzung} \\ \equiv \end{array} \quad \frac{Z(\text{ähler})}{N(\text{enner})} \quad (6.25)$$

Hermitescher Operator:  $\int \psi_j^* \hat{H} \psi_i d\tau = \left( \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau \right) \rightarrow$  Eigenwerte reell



$\psi_i$  reell

$\rightarrow$  Eigenfunktionen orthogonal

Korrekt:  $\int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau = \int \psi_j \left( \hat{H} \psi_i \right)^* d\tau$

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau \quad \begin{array}{l} \longrightarrow 1 (i=j) \\ \longrightarrow 0 (i \neq j) \end{array}$$

Den Minimalwert der Energie erhalten wir durch Differenzierung nach den beiden Parametern  $c_A$  und  $c_B$  :

$$\left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_A} \right)_{c_B} = 0, \quad \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_B} \right)_{c_A} = 0 \quad (6.26)$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_A} = \frac{\partial \left( \frac{Z}{N} \right)}{\partial c_A} = \frac{N \frac{\partial Z}{\partial c_A} - Z \frac{\partial N}{\partial c_A}}{N^2} = 0 \quad (6.27)$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{\partial Z}{\partial c_A} - \frac{Z}{N} \frac{\partial N}{\partial c_A} = 0 \quad (6.28)$$

Nebenrechnung:

$$Z = c_A^2 H_{AA} + 2c_A c_B H_{AB} + c_B^2 H_{BB}$$

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{\partial Z}{\partial c_A} \right) &= 2c_A H_{AA} + 2c_B H_{AB}; & \left( \frac{\partial Z}{\partial c_B} \right) &= 2c_B H_{AB} + 2c_B H_{BB} \\ N &= c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2 \\ \left( \frac{\partial N}{\partial c_A} \right) &= 2c_A + 2c_B S, & \left( \frac{\partial N}{\partial c_B} \right) &= 2c_A S + 2c_B \end{aligned} \right\} \quad (6.29)$$

Setzen wir die Gleichungen 6.29 in 6.28 ein und berücksichtigen, dass

$$\frac{Z}{N} = \langle E \rangle \text{ erhält man:}$$

$$2c_A H_{AA} + 2c_B H_{AB} - \langle E \rangle (2c_A + 2c_B S) = 0 \quad (6.30)$$

Entsprechend ergibt sich aus der Differenzierung nach  $c_B$ :

$$2c_A H_{AB} + 2c_B H_{BB} - \langle E \rangle (2c_A S + 2c_B) = 0 \quad (6.31)$$

Zusammenfassen der Glieder mit  $c_A$  bzw.  $c_B$  liefert:

$$\left. \begin{aligned} (H_{AA} - \langle E \rangle)c_A + (H_{AB} - \langle E \rangle S)c_B &= 0 \\ (H_{AB} - \langle E \rangle S)c_A + (H_{BB} - \langle E \rangle)c_B &= 0 \end{aligned} \right\} \text{"Säkulargleichungen"} \quad (6.32)$$

Determinantenform:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \langle E \rangle & H_{AB} - \langle E \rangle S \\ H_{AB} - \langle E \rangle S & H_{BB} - \langle E \rangle \end{vmatrix} = 0 \quad \text{"Säkulardeterminante"} \quad (6.33)$$

Das Gleichungssystem hat nur dann nichttriviale Lösungen wenn  $\det = 0$ , und man erhält

$$(H_{AA} - \langle E \rangle)(H_{BB} - \langle E \rangle) - (H_{AB} - \langle E \rangle S)(H_{AB} - \langle E \rangle S) = 0 \quad (6.34)$$

Bei einem homonuklearen Molekül ist  $\psi_A = \psi_B$ . Damit gilt

$$H_{AA} = H_{BB} = \alpha; \quad (6.35)$$

$$\text{Zusätzlich nennen wir } H_{AB} \equiv \beta. \quad (6.36)$$

Damit erhalten wir:

$$(\alpha - \langle E \rangle)(\alpha - \langle E \rangle) - (\beta - \langle E \rangle S)(\beta - \langle E \rangle S) = 0$$

$$(\alpha - \langle E \rangle)^2 = (\beta - \langle E \rangle S)^2$$

$$\alpha - \langle E \rangle = \pm (\beta - \langle E \rangle S) \quad (6.37)$$

– Zeichen vor Wurzel ergibt:  $\alpha + \beta = \langle E \rangle(1 + S) \rightarrow \langle E_+ \rangle = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (6.38)$

+ Zeichen vor Wurzel ergibt:  $\alpha - \beta = \langle E \rangle(1 - S) \rightarrow \langle E_- \rangle = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (6.39)$

Damit haben wir die Energie der Molekülorbitale bestimmt.

### Berechnung der Wellenfunktionen:

Dazu bestimmen wir die Konstanten  $c_A$  und  $c_B$  (aus den Säkulargleichungen (6.32) und der Normierungsbedingung). Wir setzen  $\langle E_+ \rangle$  (6.38) in Säkulargleichung (6.32) ein und verwenden die Abkürzungen 6.35 und 6.36:

$$c_A \left( \alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \right) + c_B \left( \beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} S \right) = 0 \quad (6.40)$$

$$c_A \left( \frac{\alpha + \alpha S - \alpha - \beta}{1 + S} \right) + c_B \left( \frac{\beta + \beta S - \alpha S - \beta S}{1 + S} \right) = 0$$

$$c_A \left( \frac{\alpha S - \beta}{1 + S} \right) - c_B \left( \frac{\alpha S - \beta}{1 + S} \right) = 0$$

$$c_A = c_B \quad (6.41)$$

Die Normierungsbedingung lautet:

$$\begin{aligned} \int \psi^* \psi \, d\tau = 1 &= \int (c_A \psi_A^* + c_B \psi_B^*) (c_A \psi_A + c_B \psi_B) \, d\tau \\ &= \int (c_A^2 \psi_A^* \psi_A + 2c_A c_B \psi_A^* \psi_B + c_B^2 \psi_B^* \psi_B) \, d\tau \end{aligned} \quad (6.42)$$

$$\text{Mit } \int \psi_A^* \psi_A \, d\tau = 1, \quad \int \psi_B^* \psi_B \, d\tau = 1, \quad \int \psi_A^* \psi_B \, d\tau = S$$

ergibt sich aus 6.42:

$$c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2 = 1 \quad (6.43)$$

Mit  $c_A = c_B$  (6.41) ergibt sich:

$$2c_A^2 + 2c_A^2 S = 1$$
$$c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} = c_B \quad (6.44)$$

Man erhält für die Wellenfunktion  $\psi_+$ :

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_A + \psi_B) \quad (6.45)$$

Die entsprechende Rechnung für  $\langle E_- \rangle$  liefert:

$$c_A \left( \alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \right) + c_B \left( \beta - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} S \right) = 0 \quad (6.46)$$

$$c_A = -c_B \quad (6.47)$$

Mit der Normierungsbedingung  $\int \psi \psi d\tau = 1$  ergibt sich schließlich:

$$c_A^2 - 2c_A^2 S + c_A^2 = 1$$

$$c_A^2 (2 - S) = 1$$

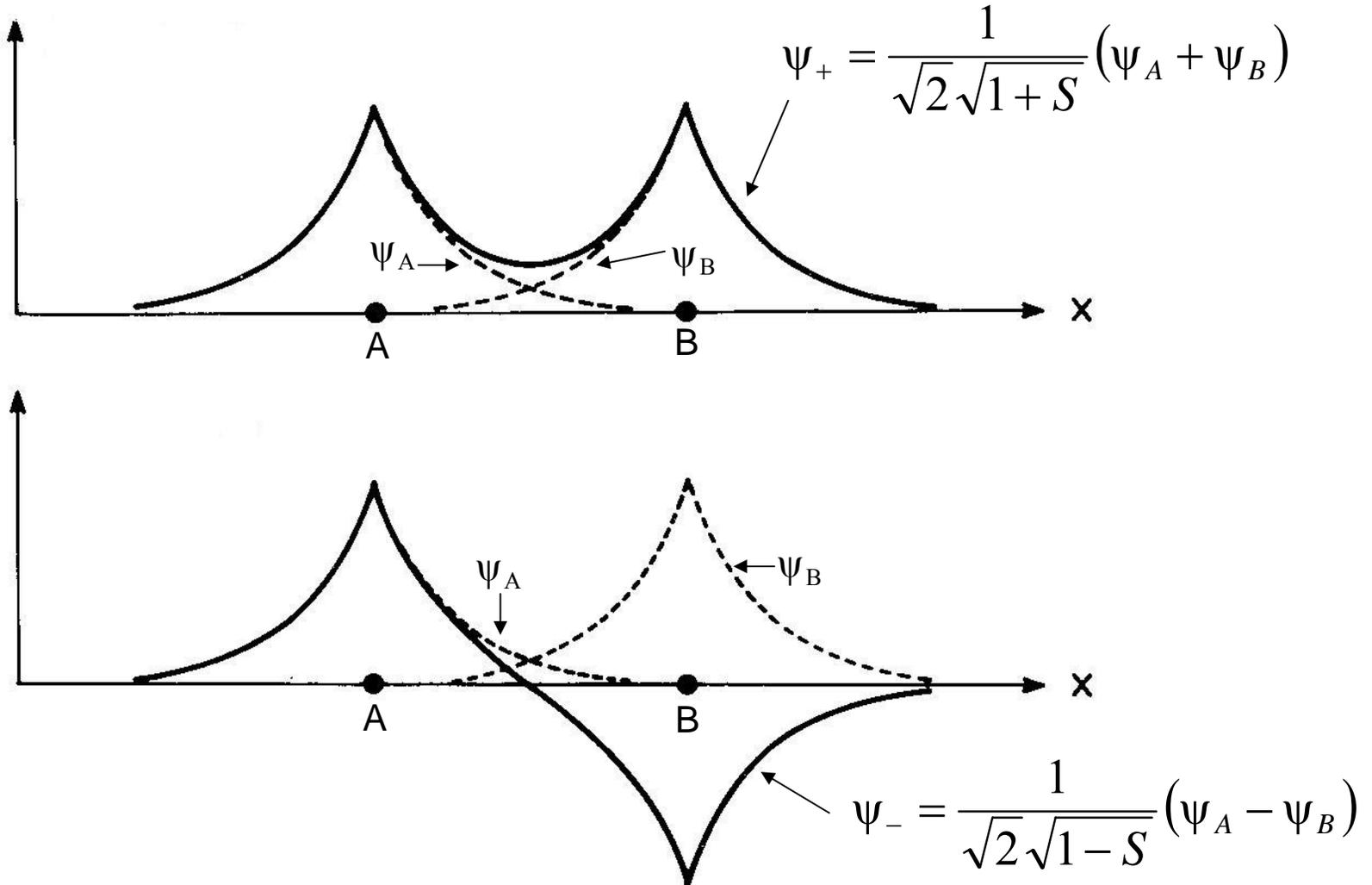
$$c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} = -c_B \quad (6.48)$$

und wir erhalten für die Wellenfunktion:

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\psi_A - \psi_B) \quad (6.49)$$

# LCAO-MO Ergebnisse für $H_2^+$

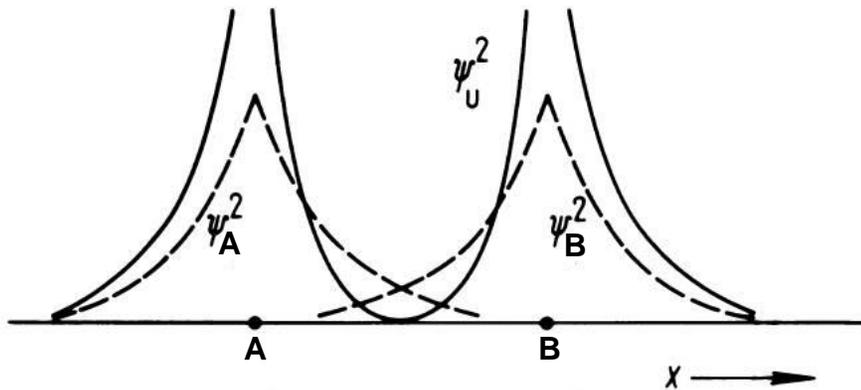
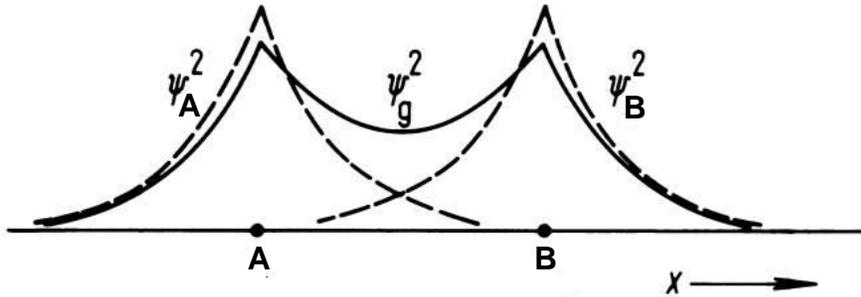
Form der Molekülorbitale



# LCAO-MO Ergebnisse für $H_2^+$

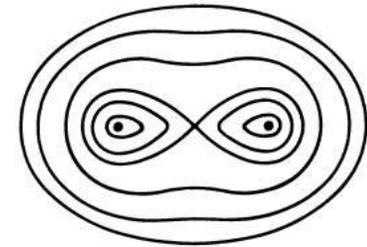
Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $\Psi_g^2 \equiv \Psi_+^2$

$\Psi_u^2 \equiv \Psi_-^2$

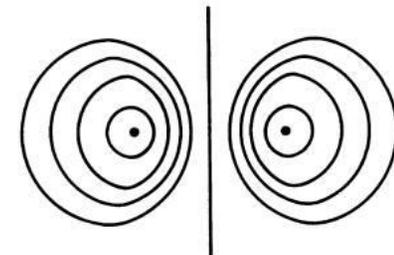


a)

"Höhenlinien",  
 $\psi = \text{konstant}$



$\Psi_g^2$



$\Psi_u^2$

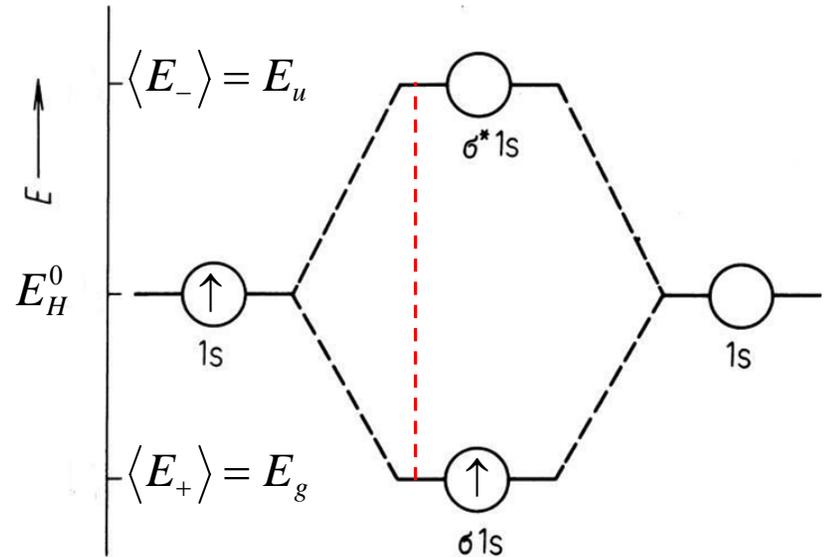
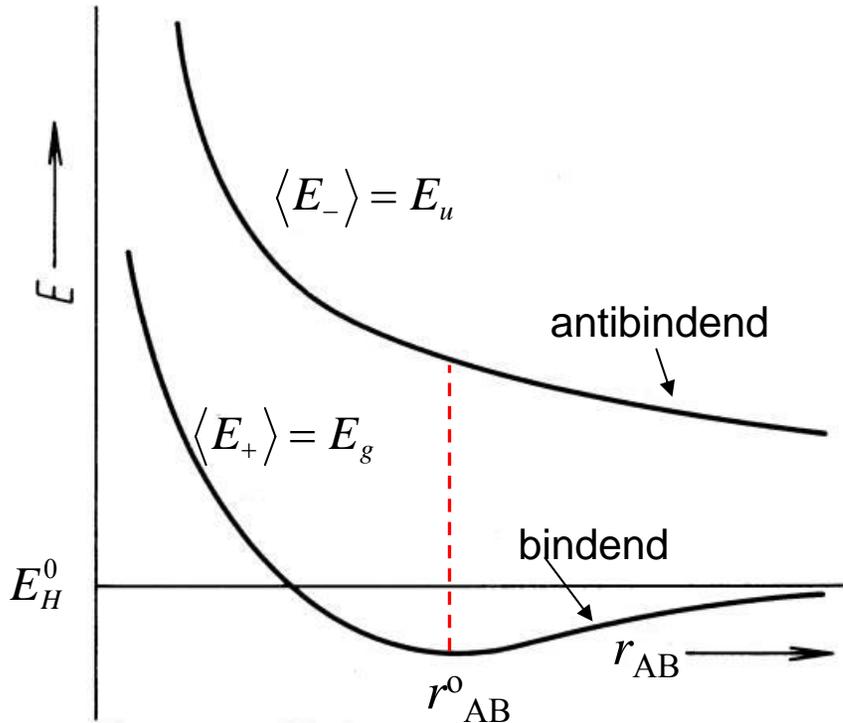
b)

Atom A

Atom B

# LCAO-MO Ergebnisse für $H_2^+$

Energien der Molekülorbitale



$$\langle E_+ \rangle = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} = E_H^0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} + \frac{C + A}{1 + S}$$

$$\langle E_- \rangle = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} = E_H^0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} + \frac{C - A}{1 - S}$$

$$C = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_A \frac{e^2}{r_B} \psi_A d\tau$$

$$A = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_A \frac{e^2}{r_B} \psi_B d\tau$$

## Bedeutung der Terme in $\langle E_+ \rangle$ und $\langle E_- \rangle$

Hamilton-Operator von  $H_2^+$  in der Born-Oppenheimer-Näherung:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_A}}_{\text{Hamilton-Operator des H-Atoms}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_B} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{AB}}}_{\text{Kernabstoßung } V_{KK} = \text{const}} = \hat{H}_H - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_B} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{AB}}$$

Einsetzen von  $\hat{H}$  : (i) Coulombintegral

$$\alpha = H_{AA} = H_{BB} = \int \psi_A \hat{H} \psi_A d\tau =$$

$$= \underbrace{\int \psi_A \hat{H}_H \psi_A d\tau}_{= E_H^0} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_A \frac{e^2}{r_B} \psi_A d\tau}_{= C} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_A \frac{e^2}{r_{AB}} \psi_A d\tau}_{= V_{KK}}$$

Energie des H-Atoms  
im Grundzustand

Coulomb-Anziehung des  
Kerns B auf Elektron an  
Kern A

Coulomb-Abstoßung  
der Atomkerne = const

# Bedeutung der Terme in $\langle E_+ \rangle$ und $\langle E_- \rangle$

(ii) Austausch-Integral

$$\beta = H_{AB} = H_{BA} = \int \psi_A \hat{H} \psi_B d\tau = \int \psi_B \hat{H} \psi_A d\tau =$$

$$= \underbrace{E_H^0 \int \psi_A \psi_B d\tau}_{= E_H^0 S} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_A \frac{e^2}{r_B} \psi_B d\tau}_{= A} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_A \frac{e^2}{r_{AB}} \psi_B d\tau}_{= V_{KK} S}$$

Energie des H-Atoms  
im Grundzustand • S

Zusatzbeitrag zur elektro-  
statischen WW durch  
Austausch des Elektrons  
zwischen  $\psi_A$  und  $\psi_B$

Coulomb-Abstoßung  
der Atomkerne • S

(iii) Überlappungsintegral

$$S = \int \psi_A \psi_B d\tau = \text{Maß für die Überlappung der Wellenfunktionen } \psi_A \text{ und } \psi_B$$

$$r_{AB} \rightarrow \infty \Rightarrow S \rightarrow 0$$

$$r_{AB} \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow 1$$

# Vergleich der MO-Theorie mit der exakten Lösung des $H_2^+$

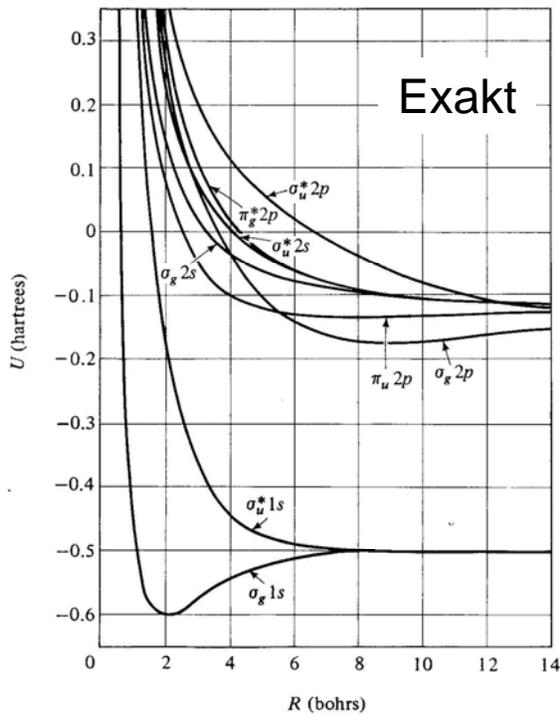
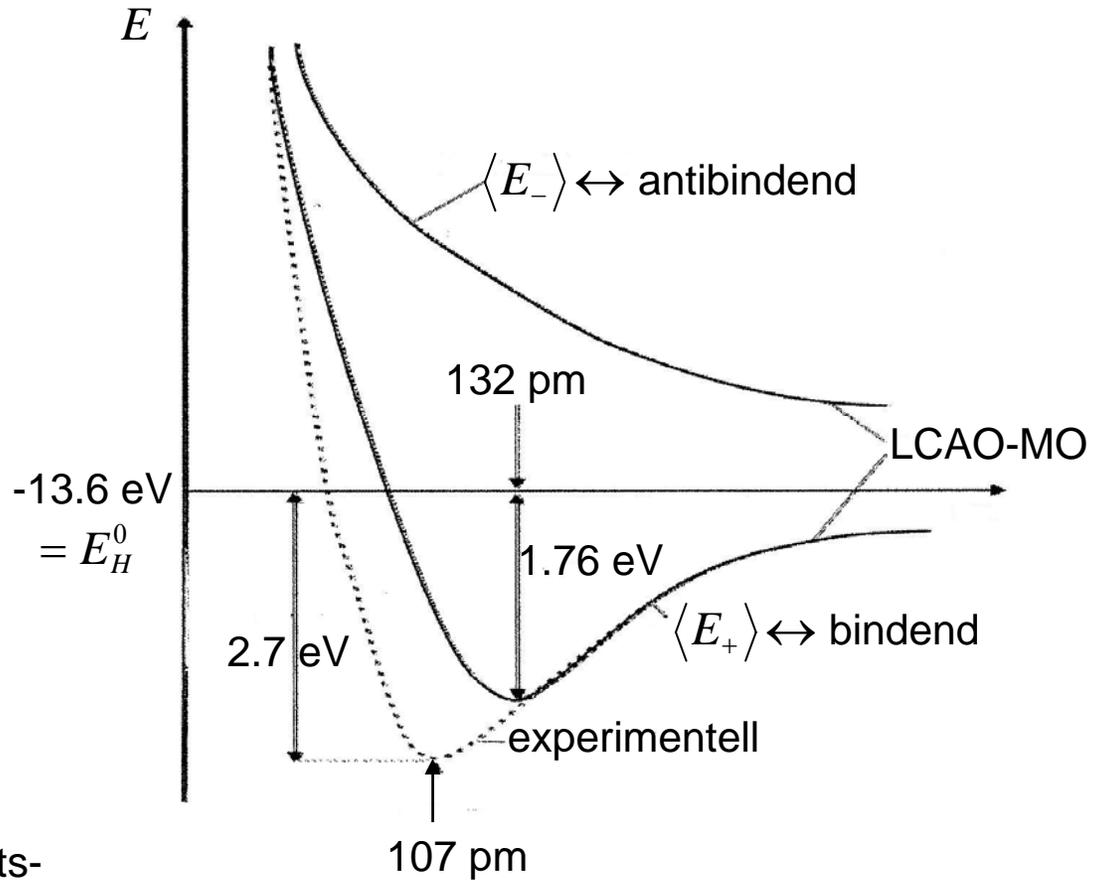


FIGURE 13.4 Potential-energy curves for several  $H_2^+$  electronic states. [Curves taken from J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. 1, McGraw-Hill, New York, 1963. Used by permission.]



Bindungsabstand = Gleichgewichts-  
Abstand  $r_{AB}^0$  im Grundzustand

$$r_{AB}^0 = 1.9972 \text{ Bohr} \approx 2.0 \text{ Bohr} = 106 \text{ pm}$$

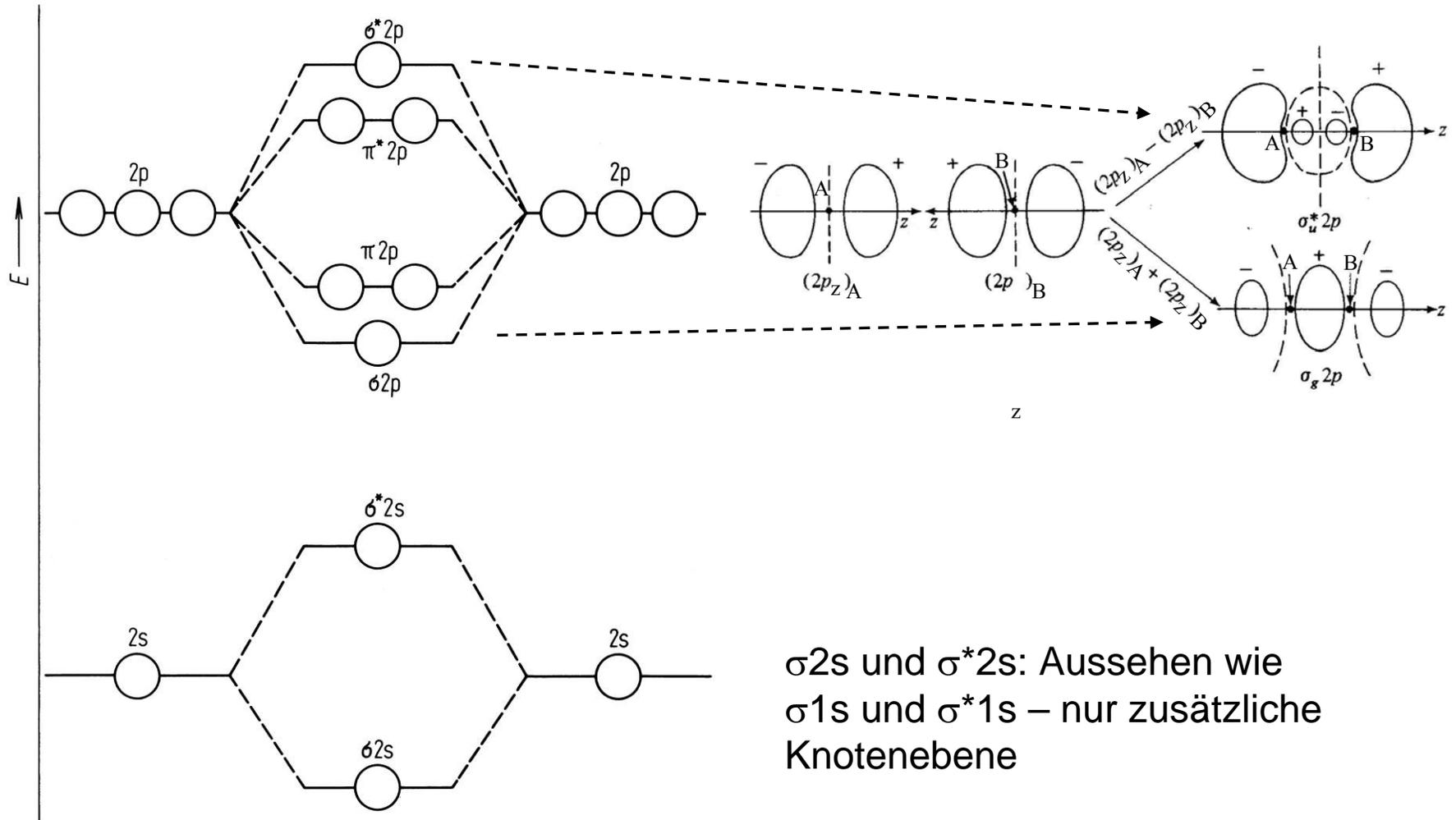
Bindungsenergie = Dissoziations-  
energie im Grundzustand

$$D_e = 0.1026 \text{ Hartree} = 2.79 \text{ eV} = 270 \text{ kJ mol}^{-1}$$

MO-Theorie in einfachster Form  
weicht quantitativ deutlich von  
der exakten Lösung und vom  
Experiment ab  $\rightarrow$  Verbesserung?

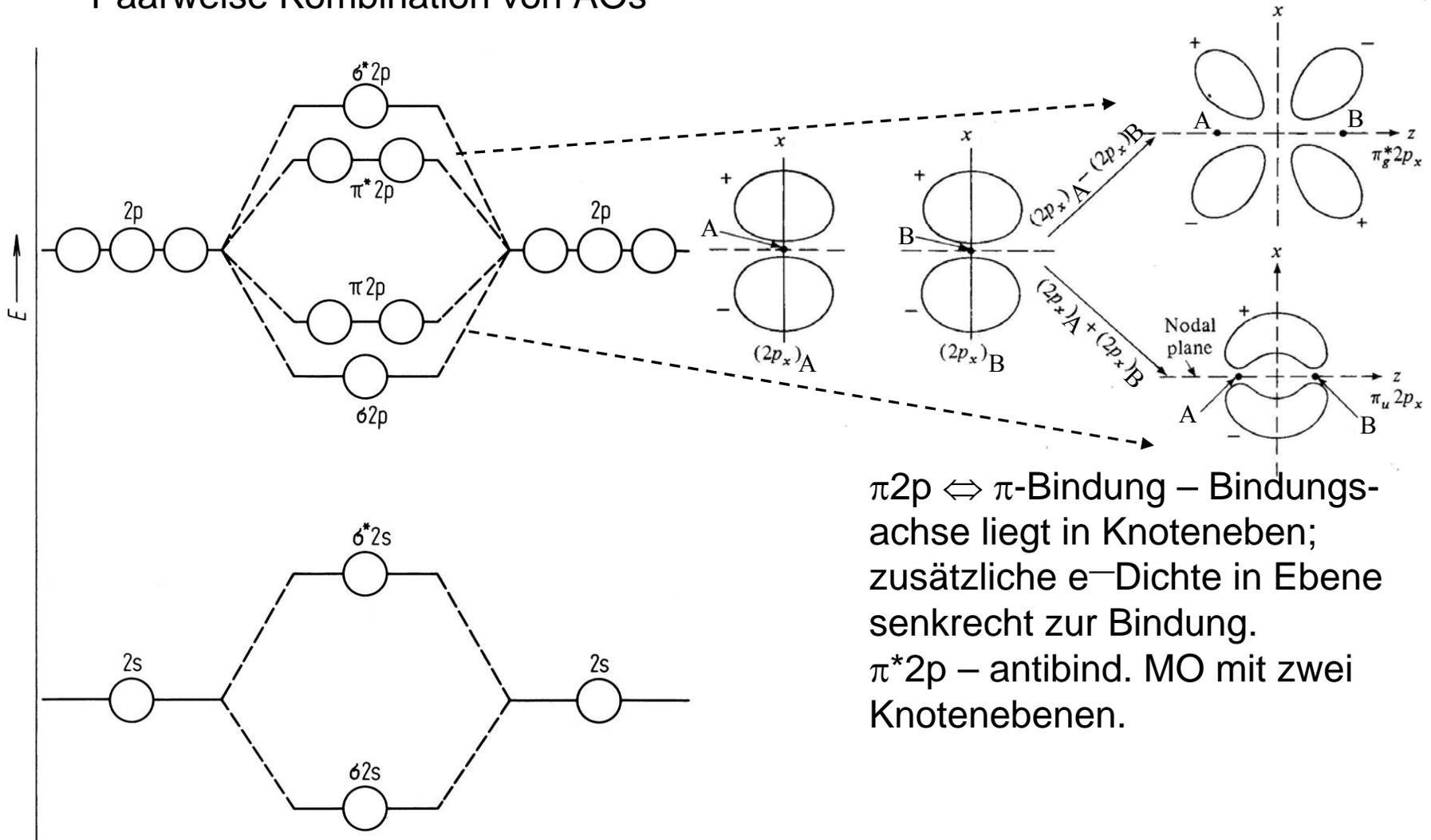
# Angeregte Zustände von $H_2^+$ : MO's aus angeregten H-AO's

Paarweise Kombination von AOs



# Angeregte Zustände von $H_2^+$ : MO's aus angeregten H-AO's

Paarweise Kombination von AOs



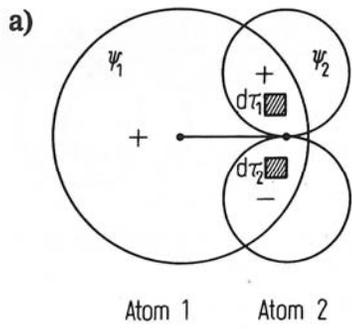
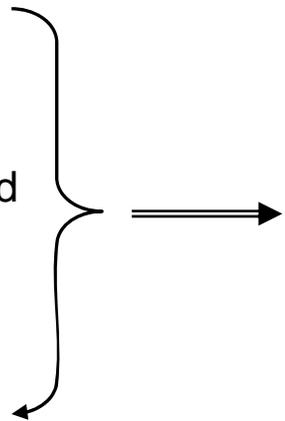
$\pi 2p \Leftrightarrow \pi$ -Bindung – Bindungsachse liegt in Knotenebenen; zusätzliche e-Dichte in Ebene senkrecht zur Bindung.  
 $\pi^* 2p$  – antibind. MO mit zwei Knotenebenen.

# Angeregte Zustände von $H_2^+$ : MO's aus angeregten H-AO's

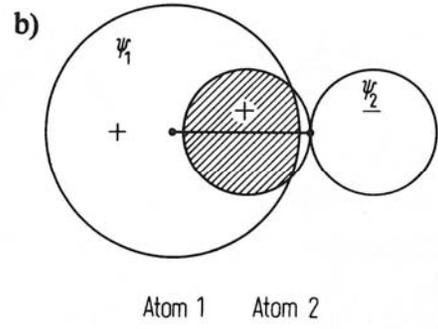
LCAO von AOs gleicher Symmetrie

Bedingungen für das "Mischen"  
Verschiedener AOs:

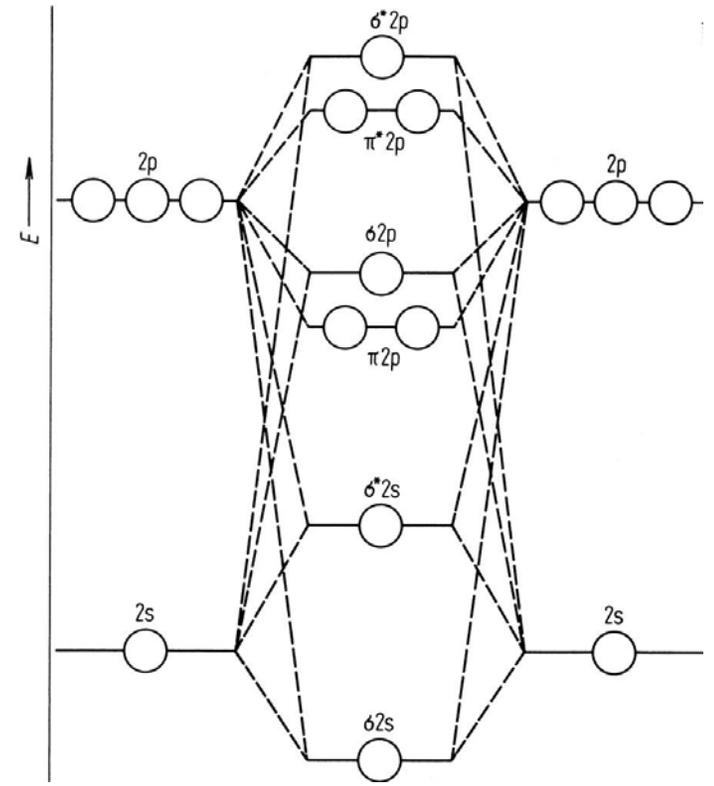
- 1.) Energien der AOs  $\psi_1$  und  $\psi_2$  müssen von vergleichbarer Größe sein
- 2.)  $\psi_1$  und  $\psi_2$  müssen hinreichend überlappen
- 3.)  $\psi_1$  und  $\psi_2$  müssen gleiche Symmetrie bezüglich der Bindungsachse haben



$s + p_x$  nicht mischbar



$s + p_z$  mischbar



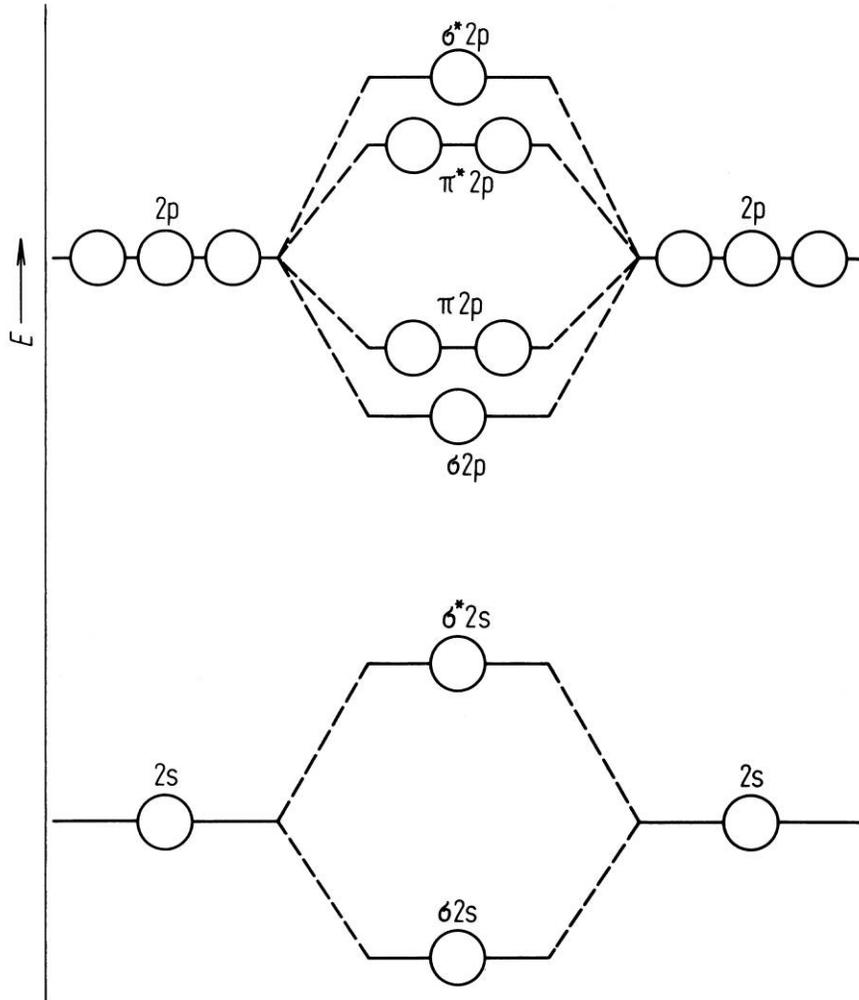
wenn Bedingungen 1.) und 2.) nicht erfüllt

$$\Rightarrow A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_A^* \frac{e^2}{r_B} \psi_B d\tau = 0$$

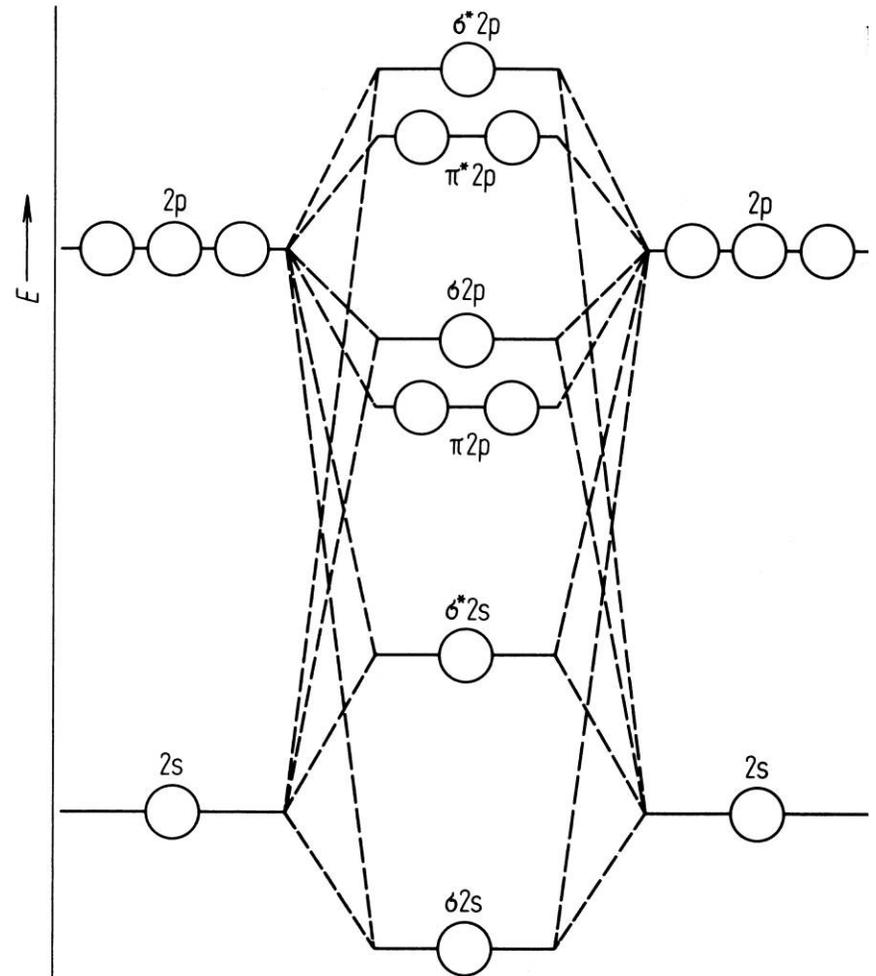
$\Rightarrow$  Keine Energieabsenkung

# Mögliche MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle

Paarweise Kombination von AOs



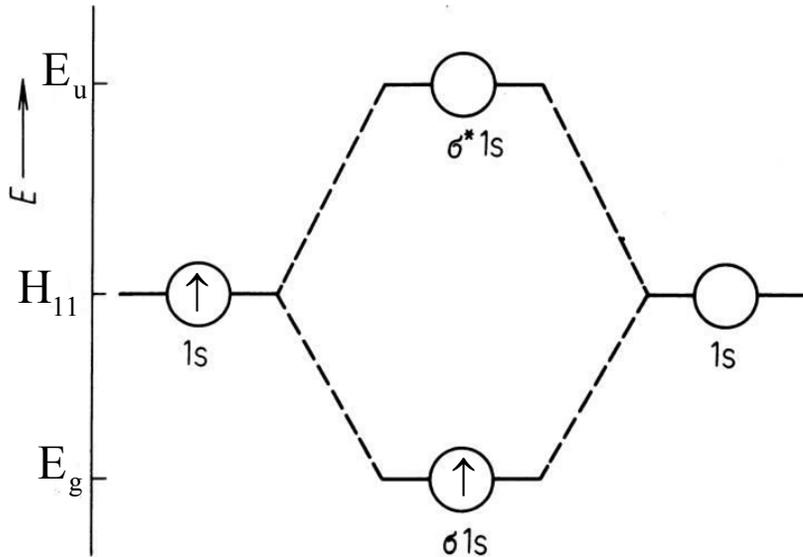
LCAO von AOs gleicher Symmetrie



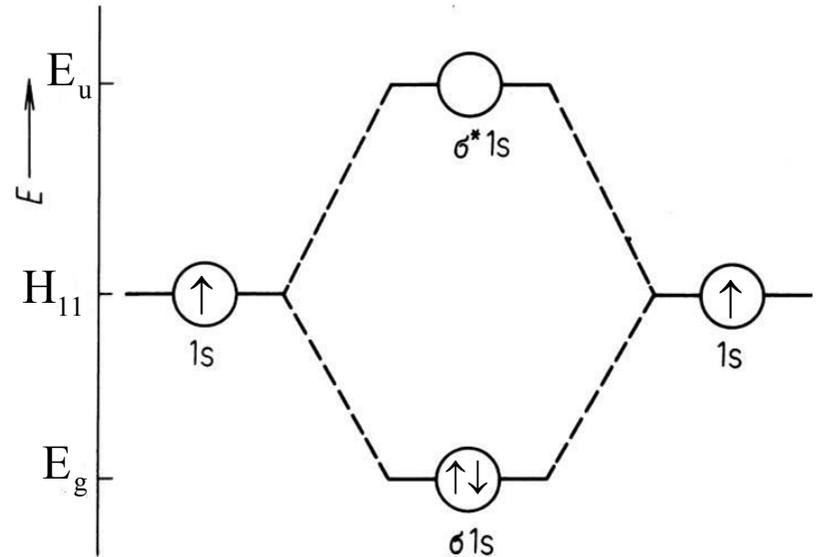
$E(\sigma 2p) < E(\pi 2p)$ : ab  $O_2 \leftrightarrow$  Expt. Klärung über Verhalten im Magnetfeld  $\leftrightarrow E(\pi 2p) < E(\sigma 2p)$ : bis  $N_2$

# MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle - Bindungsordnung

$$\text{Bindungsordnung } \text{BO} = (n_{\text{bind}} - n_{\text{antibind}}) / 2$$



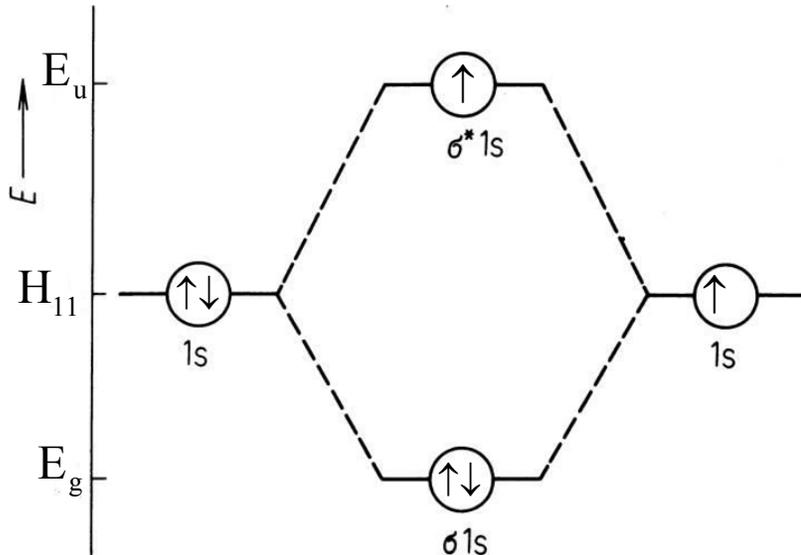
$$\text{H}_2^+ : \text{BO} = (1 - 0) / 2 = 0.5$$



$$\text{H}_2 : \text{BO} = (2 - 0) / 2 = 1$$

# MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle – $\text{He}_2^+$ , $\text{He}_2$

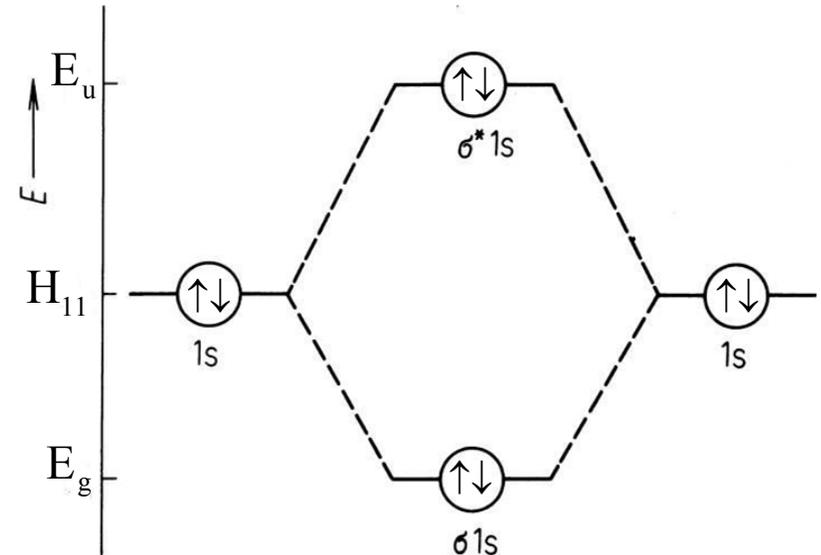
Bindungsordnung  $\text{BO} = (\text{n}_{\text{bind}} - \text{n}_{\text{antibind}}) / 2$



$\text{He}_2^+$ :  $\text{BO} = (2 - 1) / 2 = 0.5$

$\Rightarrow \text{He}_2^+$  „stabil“ (in Gasphase)

In der Lewis-Theorie nicht erklärbar

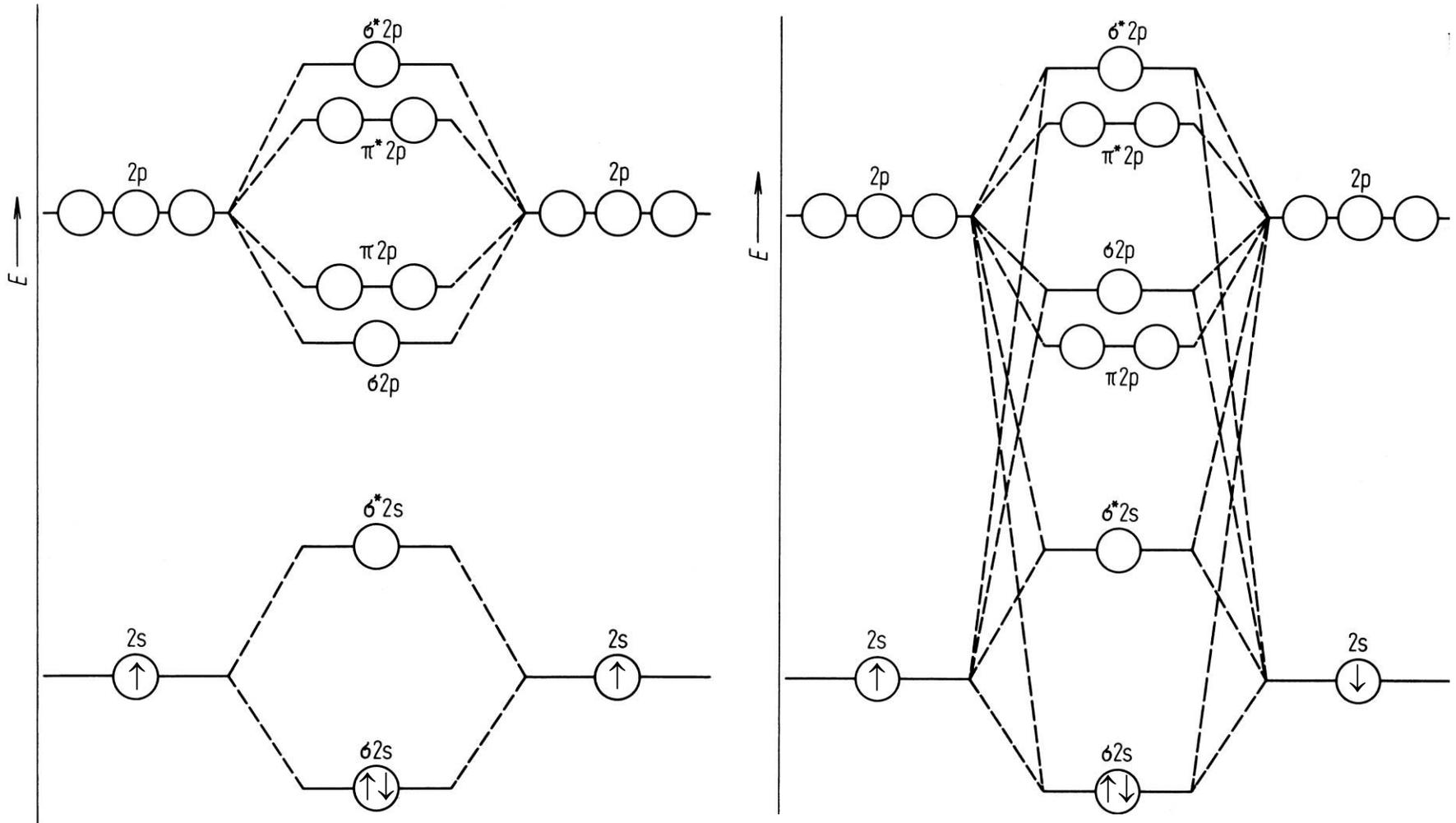


$\text{He}_2$ :  $\text{BO} = (2 - 2) / 2 = 0$

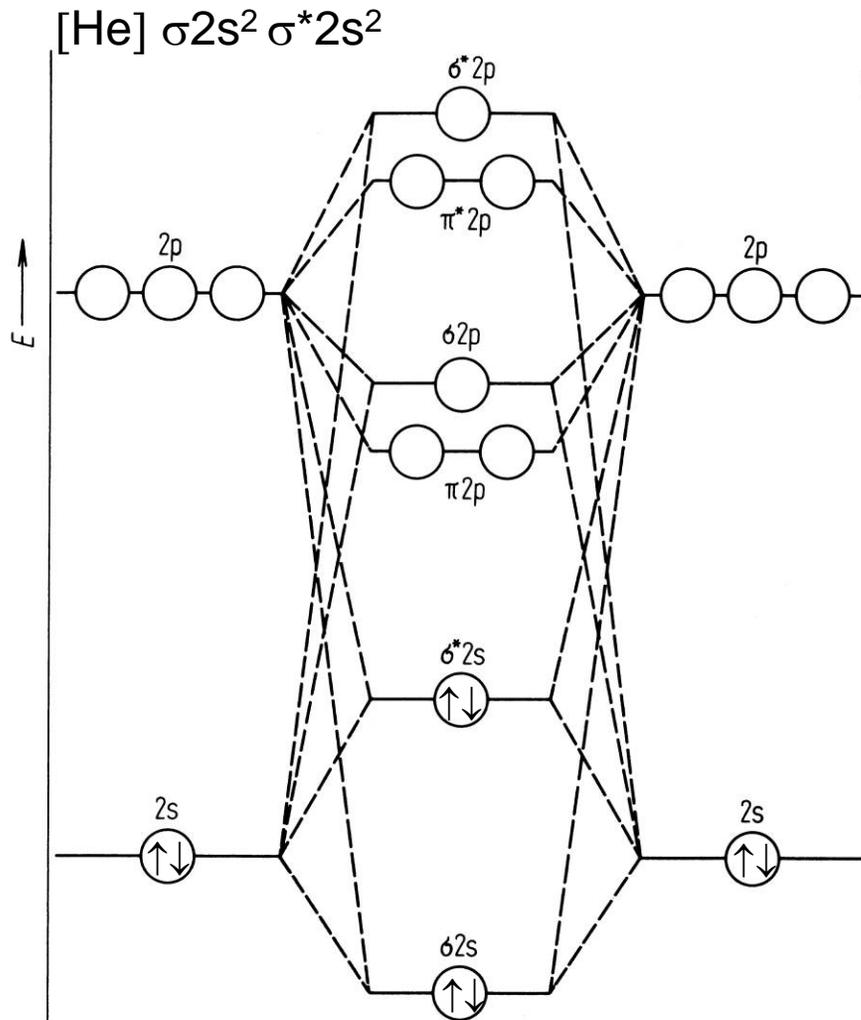
$|E_u| > |E_g| \Rightarrow \text{He}_2$  nicht stabil

# MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle – Li<sub>2</sub>

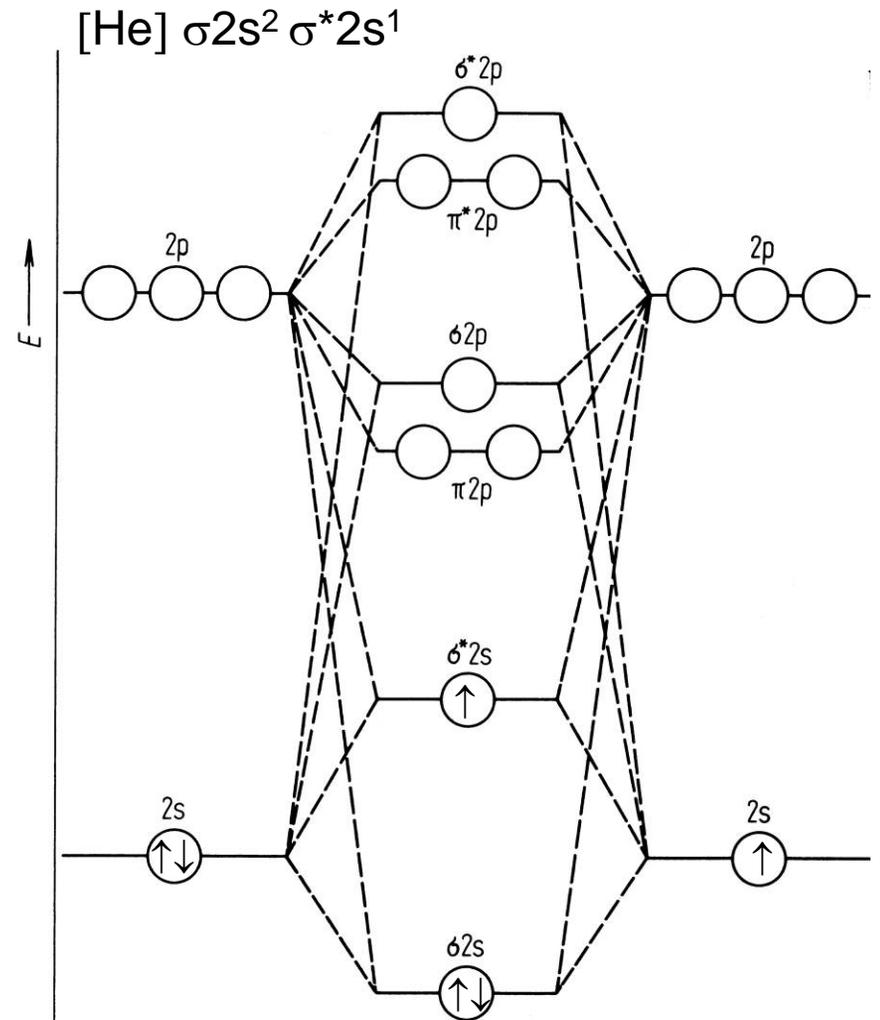
[He]  $\sigma 2s^2$  Li<sub>2</sub> : BO = (2 - 0) / 2 = 1



# MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle – $\text{Be}_2$ , $\text{Be}_2^+$



$\text{Be}_2$  :  $\text{BO} = (2 - 2) / 2 = 0$  **nicht stabil**



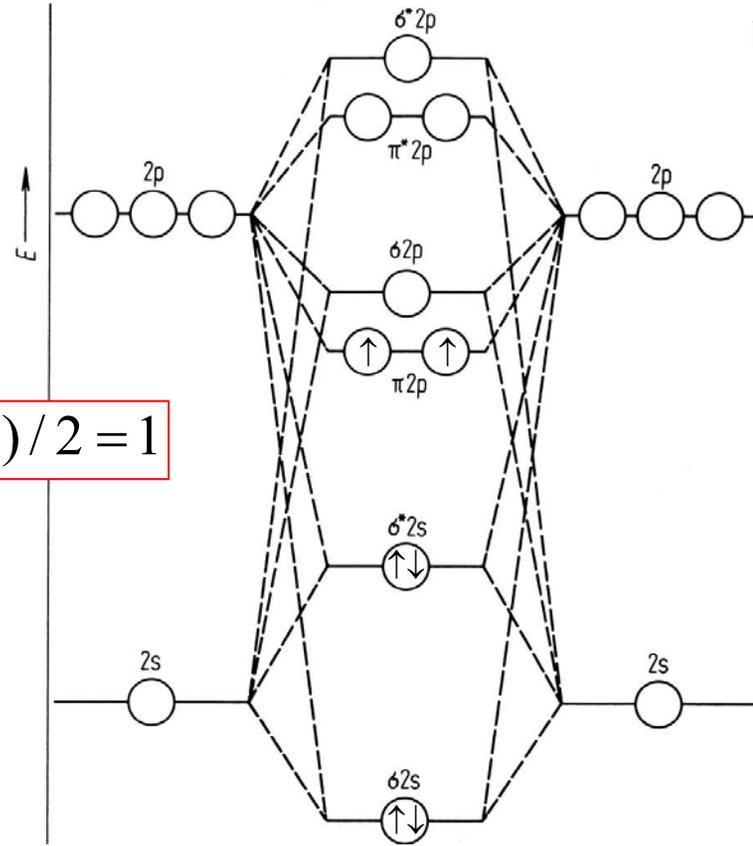
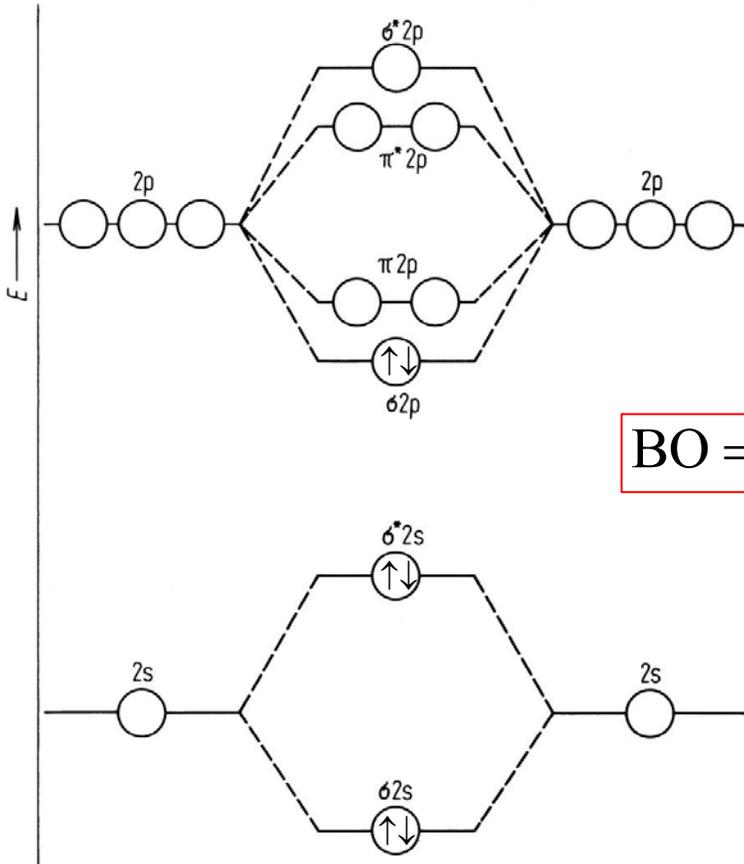
$\text{Be}_2^+$  :  $\text{BO} = (2 - 1) / 2 = 0.5$  **stabil**  
(Gasphase)

In der Lewis-Theorie nicht erklärbar

# MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle – B<sub>2</sub>

[He]σ2s<sup>2</sup> σ\*2s<sup>2</sup> σ2p<sub>z</sub><sup>2</sup> - diamagnetisch

[He]σ2s<sup>2</sup>σ\*2s<sup>2</sup>π2p<sub>x</sub><sup>1</sup>π2p<sub>y</sub><sup>1</sup>  
- **paramagnetisch**



$$BO = (4 - 2) / 2 = 1$$

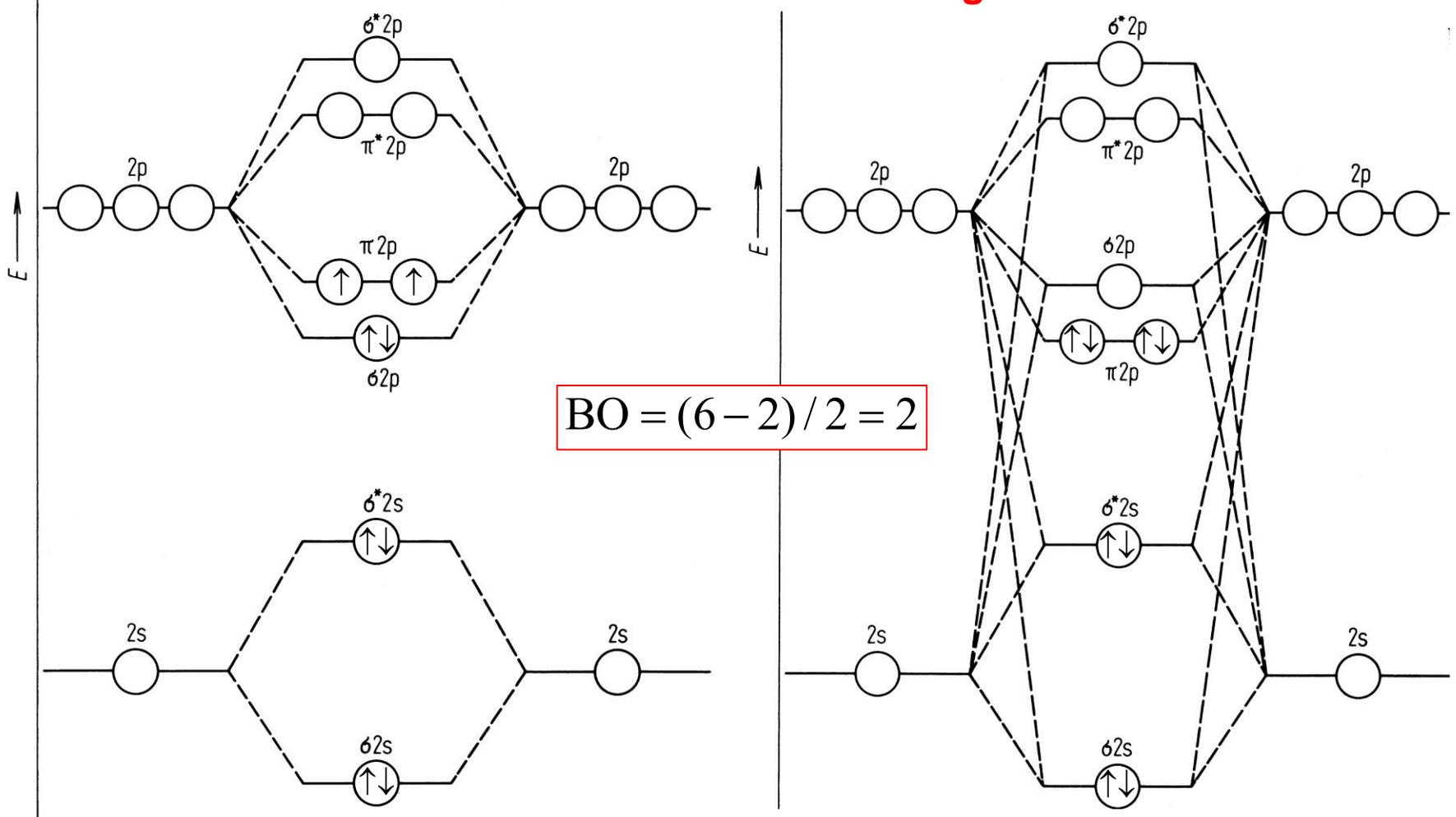
$E(\sigma 2p) < E(\pi 2p)$ : ab O<sub>2</sub> ↔ Expt. Klärung über Verhalten im Magnetfeld ↔  $E(\pi 2p) < E(\sigma 2p)$ : bis N<sub>2</sub>

Gepaarte Spins ⇒ Diamagnetisches Molekül ⇒ Molekül wird in externes H-Feld gezogen  
 Ungepaarte Spins ⇒ Paramagnetisches Molekül ⇒ Molekül wird vom H-Feld abgestoßen

# MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle – C<sub>2</sub>

[He]σ2s<sup>2</sup>σ\*2s<sup>2</sup>σ2p<sub>z</sub><sup>2</sup>π2p<sub>x</sub><sup>1</sup>π2p<sub>y</sub><sup>1</sup>  
 - paramagnetisch

[He]σ2s<sup>2</sup>σ\*2s<sup>2</sup>π2p<sub>x</sub><sup>2</sup>π2p<sub>y</sub><sup>2</sup>  
 - **diamagnetisch**



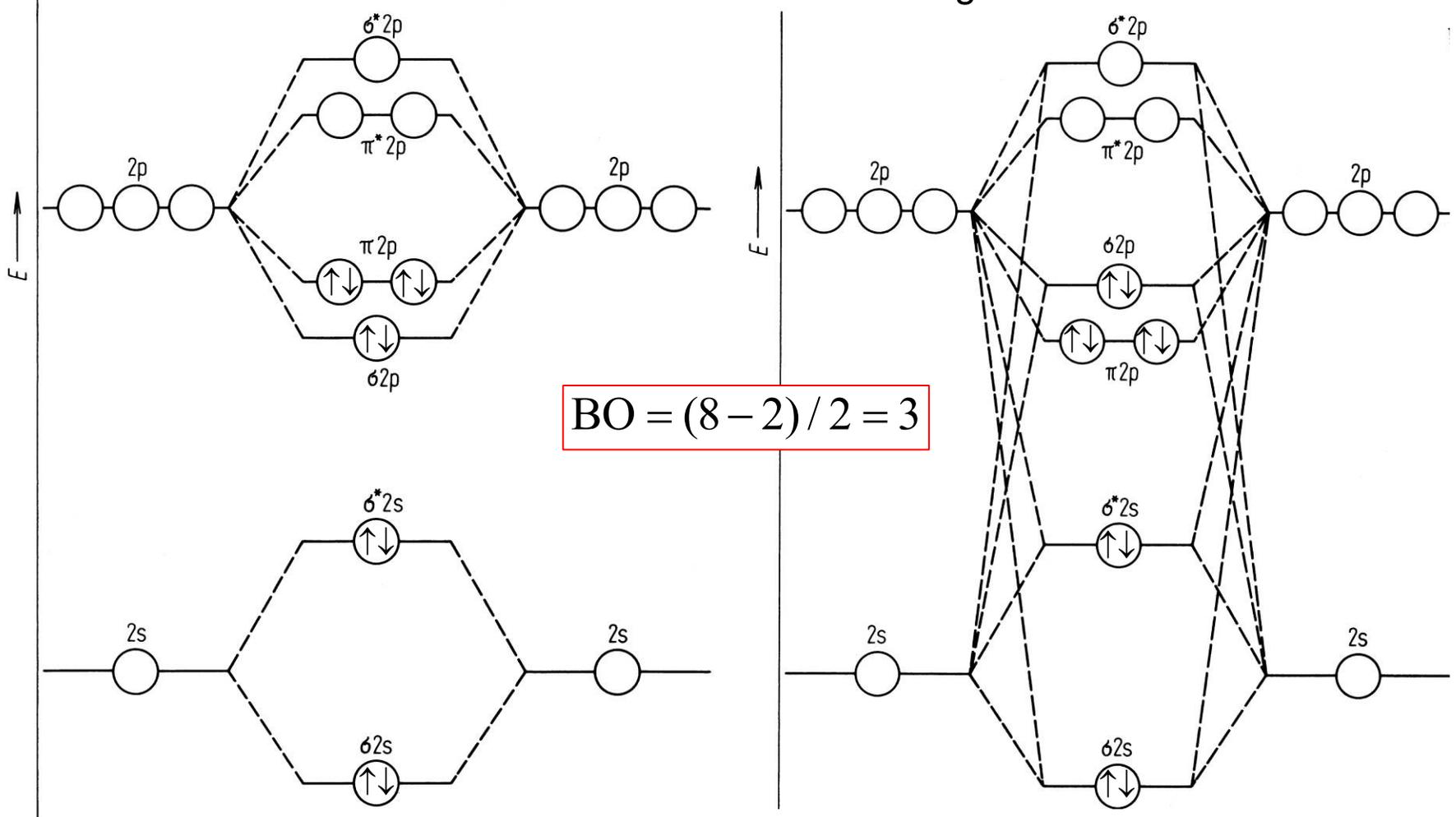
$$BO = (6 - 2) / 2 = 2$$

$E(\sigma 2p) < E(\pi 2p)$ : ab O<sub>2</sub> ↔ Expt. Klärung über Verhalten im Magnetfeld ↔  $E(\pi 2p) < E(\sigma 2p)$ : bis N<sub>2</sub>

# MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle – N<sub>2</sub>

[He]σ2s<sup>2</sup>σ\*2s<sup>2</sup>σ2p<sub>z</sub><sup>2</sup>π2p<sub>x</sub><sup>2</sup>π2p<sub>y</sub><sup>2</sup>  
- diamagnetisch

[He]σ2s<sup>2</sup>σ\*2s<sup>2</sup>π2p<sub>x</sub><sup>2</sup>π2p<sub>y</sub><sup>2</sup>σ2p<sub>z</sub><sup>2</sup>  
- diamagnetisch



$$BO = (8 - 2) / 2 = 3$$

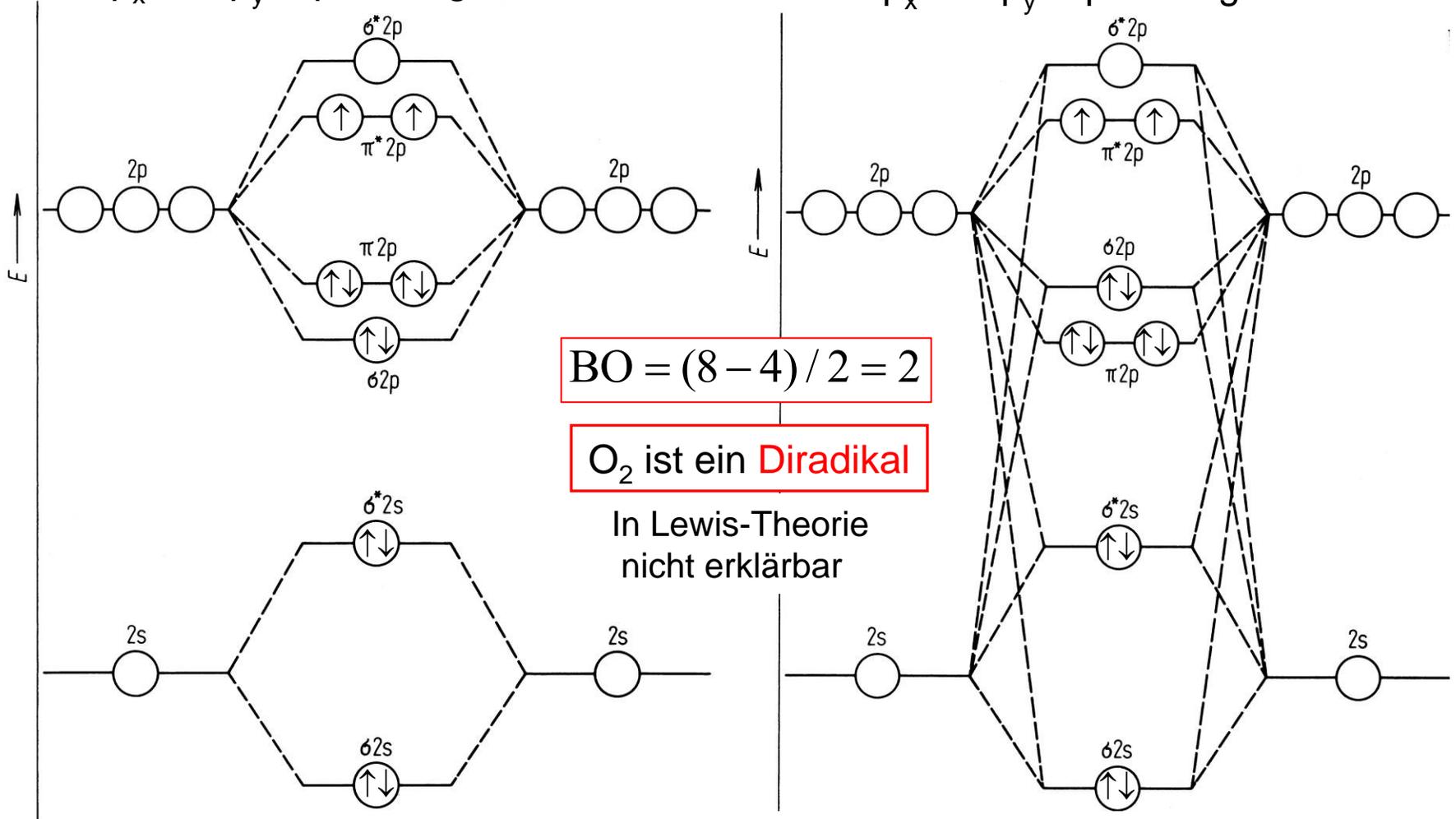
$$E(\pi 2p) < E(\sigma 2p): \text{ bis } N_2$$

$E(\sigma 2p) < E(\pi 2p): \text{ ab } O_2 \leftrightarrow$  Keine expt. Klärung über Verhalten im Magnetfeld  $\leftrightarrow$

# MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle – O<sub>2</sub>

[He]σ2s<sup>2</sup>σ\*2s<sup>2</sup>σ2p<sub>z</sub><sup>2</sup>π2p<sub>x</sub><sup>2</sup>π2p<sub>y</sub><sup>2</sup>  
 π\*2p<sub>x</sub><sup>1</sup> π\*2p<sub>y</sub><sup>1</sup> - paramagnetisch

[He] σ2s<sup>2</sup> σ\*2s<sup>2</sup> π2p<sub>x</sub><sup>2</sup> π2p<sub>y</sub><sup>2</sup> σ2p<sub>z</sub><sup>2</sup>  
 π\*2p<sub>x</sub><sup>1</sup> π\*2p<sub>y</sub><sup>1</sup> - paramagnetisch



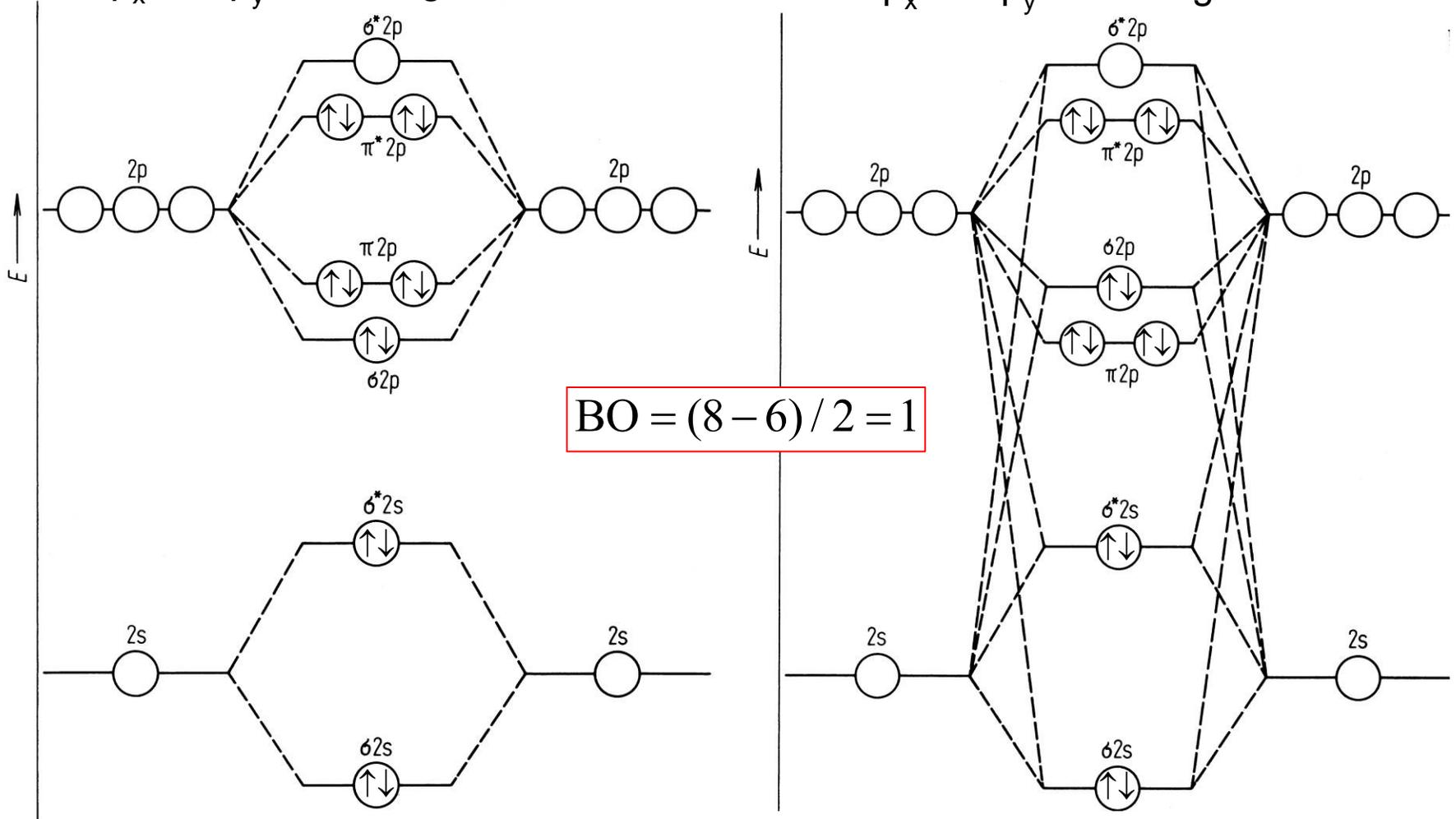
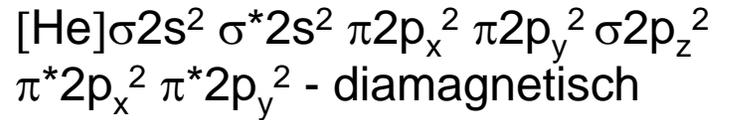
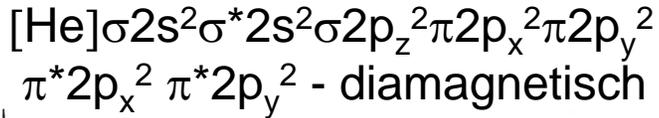
$BO = (8 - 4) / 2 = 2$

O<sub>2</sub> ist ein **Diradikal**

In Lewis-Theorie  
nicht erklärbar

$E(\sigma 2p) < E(\pi 2p)$ : ab O<sub>2</sub> ↔ Keine expt. Klärung über Verhalten im Magnetfeld ↔  $E(\pi 2p) < E(\sigma 2p)$ : bis N<sub>2</sub>

# MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle – F<sub>2</sub>

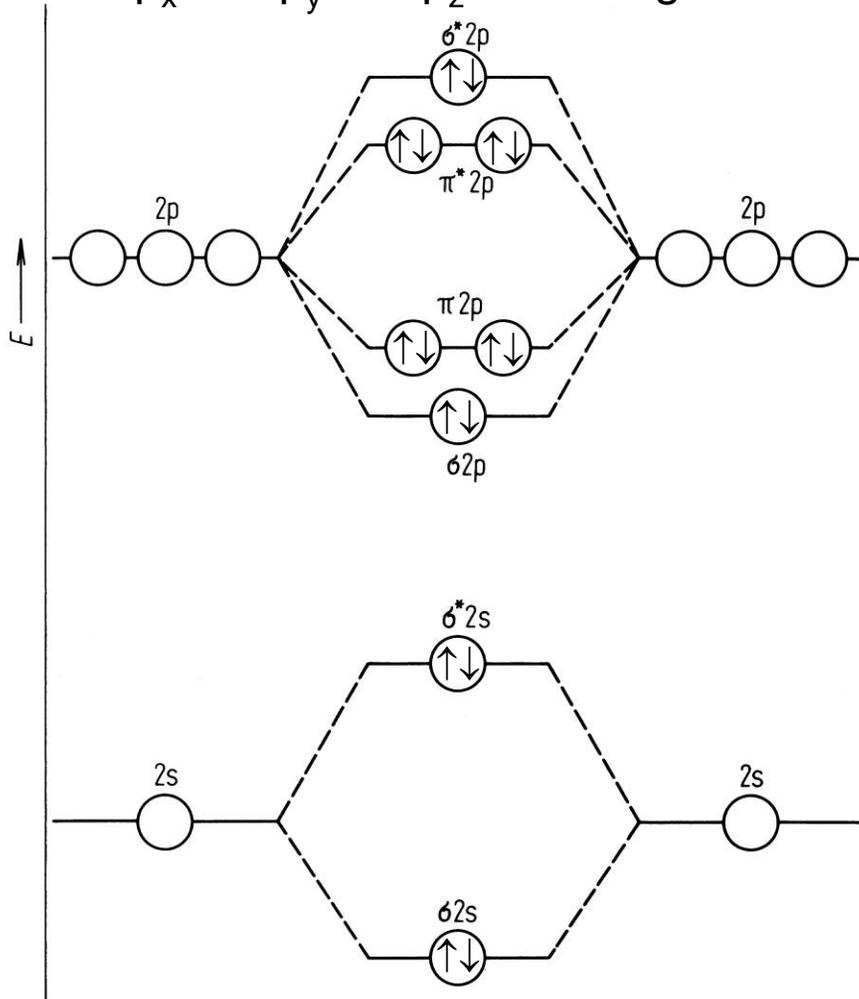


$BO = (8 - 6) / 2 = 1$

$E(\sigma 2p) < E(\pi 2p)$ : ab O<sub>2</sub> ↔ Keine expt. Klärung über Verhalten im Magnetfeld ↔  $E(\pi 2p) < E(\sigma 2p)$ : bis N<sub>2</sub>

# MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle – Ne<sub>2</sub>

[He]σ2s<sup>2</sup>σ\*2s<sup>2</sup>σ2p<sub>z</sub><sup>2</sup>π2p<sub>x</sub><sup>2</sup>π2p<sub>y</sub><sup>2</sup>  
 π\*2p<sub>x</sub><sup>2</sup> π\*2p<sub>y</sub><sup>2</sup> σ\*2p<sub>z</sub><sup>2</sup> - diamagnetisch



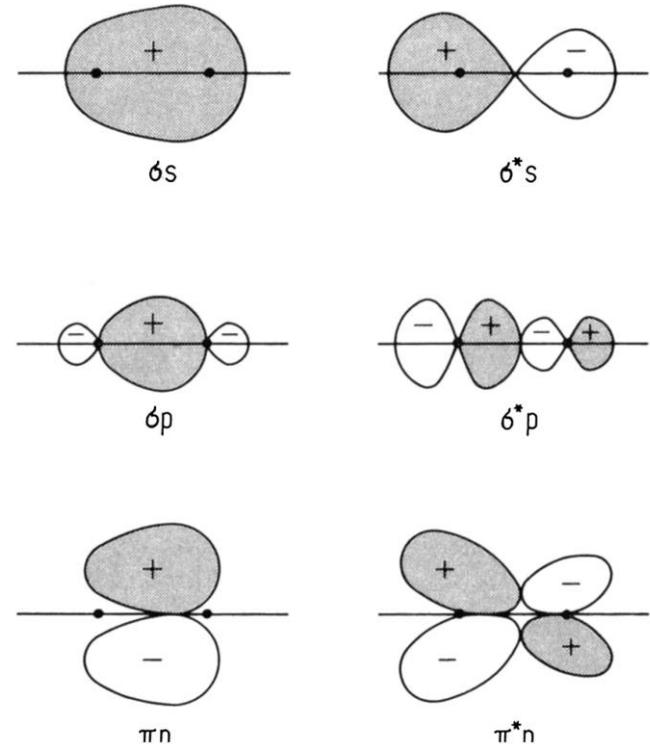
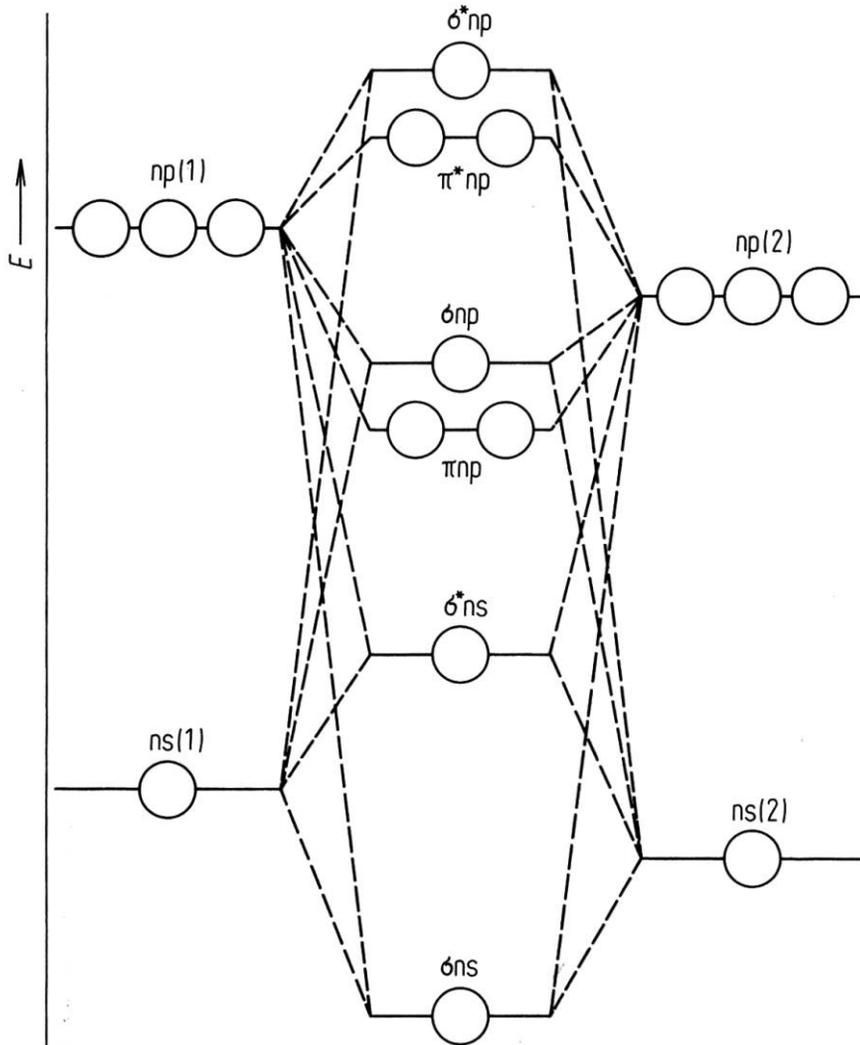
$$BO = (8 - 8) / 2 = 0$$



Ne<sub>2</sub> **nicht stabil**

E(σ2p) < E(π2p): ab O<sub>2</sub>

# Heteronukleare zweiatomige Moleküle



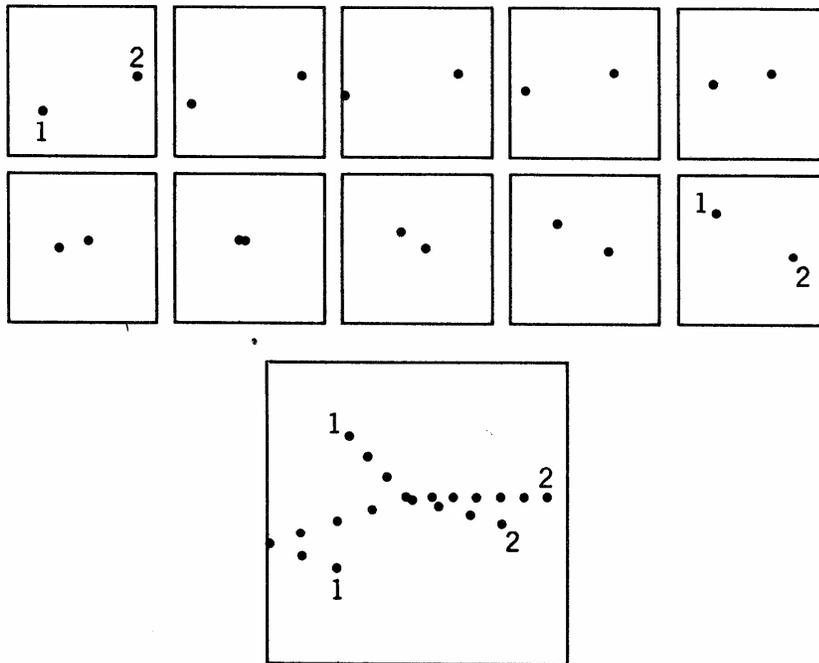
Analoge AOs nicht mehr isoenergetisch  
 $\Rightarrow c_A \neq c_B \Rightarrow$  elektronegativeres Atom  
 zieht  $e^-$  stärker an  $\Rightarrow$  dipolarer Charakter der Bindung

$c_A \gg c_B \Rightarrow$  ionogene Bindung

# Pauli-Verbot & Hundzsche Regel – Quantenmech. Ursprung

⇒ Nichtunterscheidbarkeit identischer Elementar-Teilchen

Klassische Physik: Identische Teilchen lassen sich messtechnisch unterscheiden – z.B. durch Bestimmung ihrer Trajektorien



2 nicht wechselwirkende  
Elektronen in einem Kasten;  
Konstruktion der Trajektorien  
Durch Sequenz von „Schnapp-  
Schüssen“ – Messung von Ort  
und Impuls  
⇒ Unterscheidung der Teilchen  
und Nummerierung möglich

**Figure 9-1** *Top:* A sequence of ten frames from a motion picture of two electrons moving in a box, according to classical physics. If labels were assigned to their images in the first frame, there would be no ambiguity in assigning the same labels to their images in any subsequent frame, although it may be necessary to use high magnification and “slow motion.” *Bottom:* An enlarged superposition of all ten frames, showing the trajectories of the electrons.

# Pauli-Verbot & Hundsche Regel – Quantenmech. Ursprung

Quanten-Physik: Heisenbergsche Unschärfe-Relation  $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2$

⇒ Messprozess ändert Verhalten der Elektronen

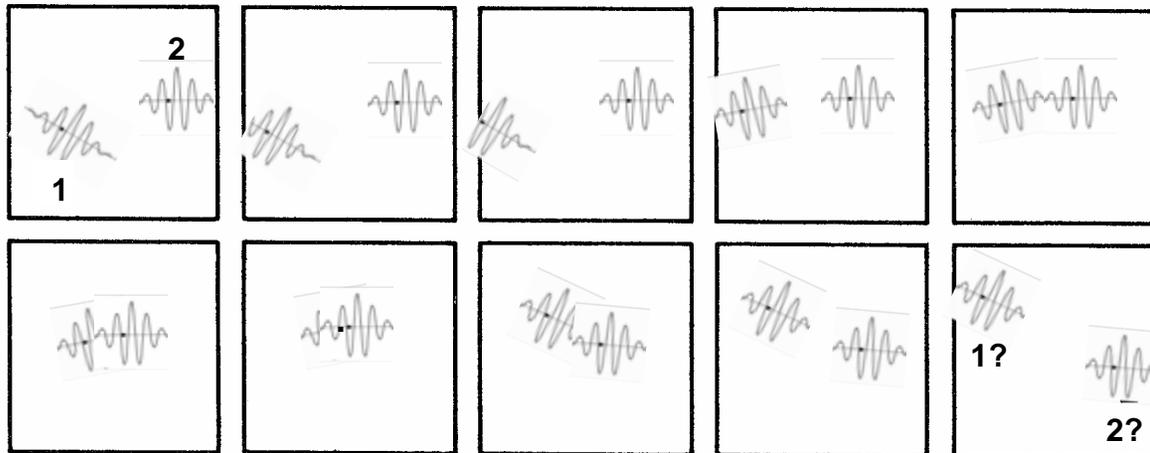
⇒ Trajektorien nicht aufzeichnenbar

Elektronen = Wellenpakete

⇒ Interferenz (=Überlappung)

⇒ Zuordnung der Wellenpakete  
zu bestimmtem Elektron  
(1 oder 2) unmöglich

⇒ Elektronen und andere  
**Elementarteilchen** sind  
**nicht unterscheidbar**



# Fermionen versus Bosonen

**Table 9-1** The Symmetry Character of Various Particles

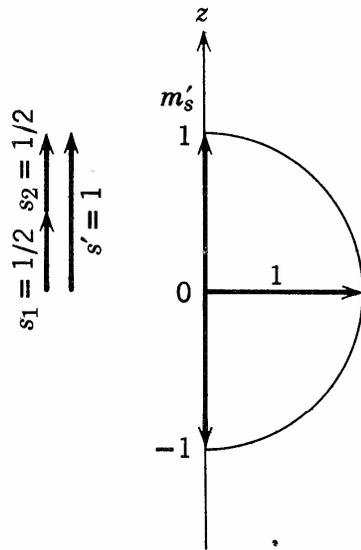
Particle	Symmetry	Generic Name	Spin (s)
Electron	Antisymmetric	Fermion	1/2
Positron	Antisymmetric	Fermion	1/2
Proton	Antisymmetric	Fermion	1/2
Neutron	Antisymmetric	Fermion	1/2
Muon	Antisymmetric	Fermion	1/2
$\alpha$ particle	Symmetric	Boson	0
He atom (ground state)	Symmetric	Boson	0
$\pi$ meson	Symmetric	Boson	0
Photon	Symmetric	Boson	1
Deuteron	Symmetric	Boson	1

Fermionen  $\Leftrightarrow$  halbzahliger Spin  $\Leftrightarrow$  antisymmetrisch

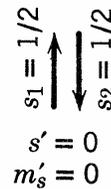
Bosonen  $\Leftrightarrow$  ganzzahliger Spin  $\Leftrightarrow$  symmetrisch

# Physikalische Interpretation von Singlet- und Tripletzuständen

Vektordiagramme:



Triplet



Singlet

2 e-System: Gesamtspin-Drehimpuls:

$$\vec{S}' = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

$$S' = \sqrt{s'(s'+1)} \hbar$$

$$S'_z = m'_s \hbar$$

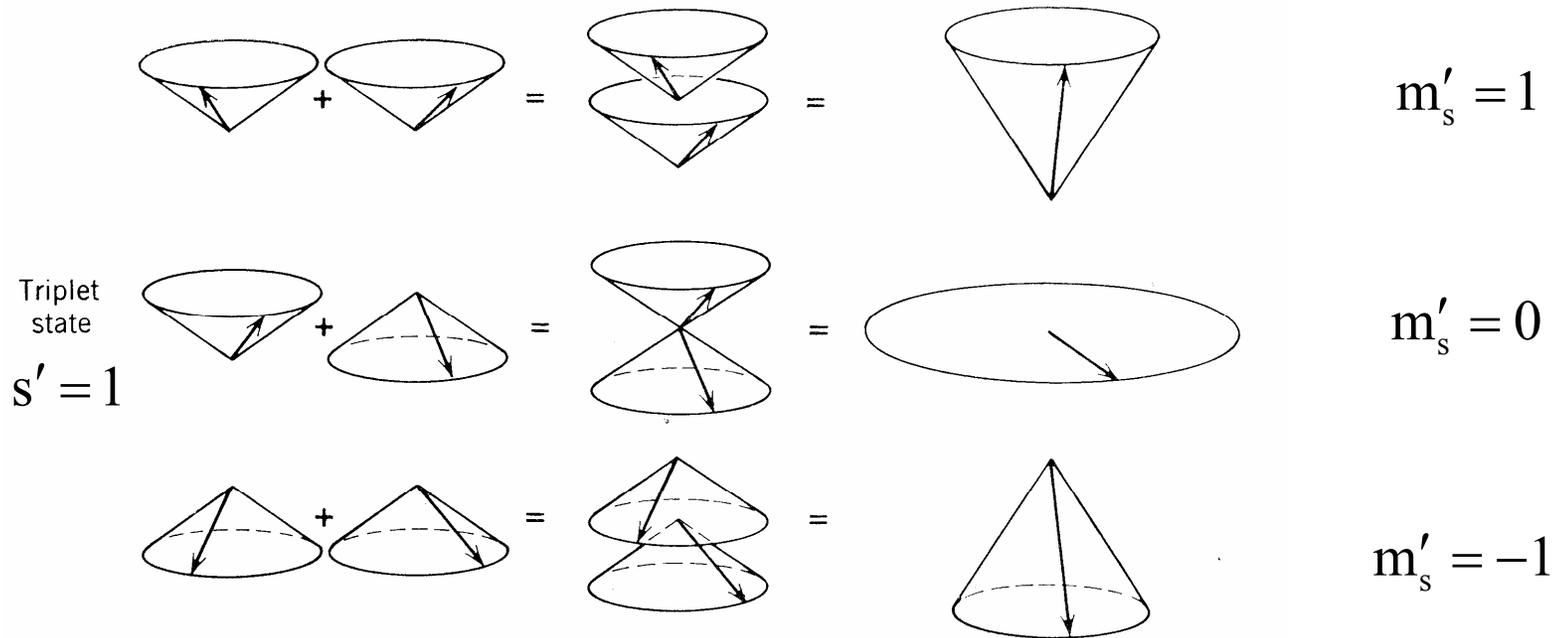
mit  $s' = 0, 1$

$$m'_s = -s', -s' + 1, \dots, s'$$

**Figure 9-2** Vector diagrams representing the rules for adding the quantum numbers  $s_1 = 1/2$  and  $s_2 = 1/2$  to obtain the possible values for the quantum numbers  $s'$  and  $m'_s$ . *Left:* The maximum possible value of  $s'$  is obtained when a vector of magnitude  $s_1$  is added to a parallel vector of magnitude  $s_2$ , yielding  $s' = s_1 + s_2 = 1/2 + 1/2 = 1$ . The maximum possible  $z$  component of this vector gives the maximum possible value of the quantum number  $m'_s$ , and the minimum possible  $z$  component gives the minimum possible value of  $m'_s$ . The intermediate values of  $m'_s$  (only one in this case) differ by integers. Thus the possible values are  $m'_s = +1, 0, -1$ . *Right:* A vector of magnitude  $s_1 = 1/2$  is added to an antiparallel vector of magnitude  $s_2 = 1/2$  to yield a vector of magnitude  $s' = s_1 - s_2 = 1/2 - 1/2 = 0$ . A vector whose length is zero must have  $z$  component zero as well, so the only possible value for  $m'_s$  is zero. The term triplet refers to the state  $s' = 1$  where three possible values of  $m'_s$  arise; the term singlet refers to the state  $s' = 0$  where only one possible value of  $m'_s$  arises.

# Physikalische Interpretation von Singlet- und Tripletzuständen

Anordnungsmöglichkeiten der Spins und des Gesamtspins eines  $2e^-$ -Systems:

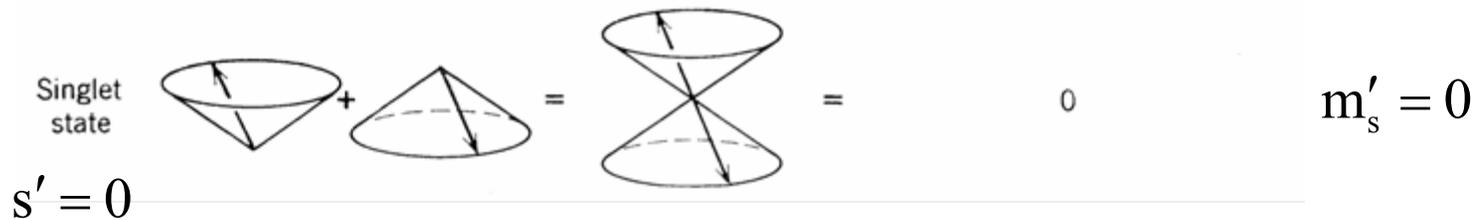


*Triplet state:* Two spin angular momentum vectors of magnitudes  $S_1 = S_2 = \sqrt{(1/2)(1/2 + 1)}\hbar$ . Either can be found with equal likelihood anywhere on a cone symmetrical about the vertical  $z$  axis. But their orientations are correlated so that if one is found to be pointing in a particular direction the other will be found to be pointing in the same general direction. If their  $z$  components are both positive,  $S_{1z} = S_{2z} = +(1/2)\hbar$ , or both negative,  $S_{1z} = S_{2z} = -(1/2)\hbar$ , their sum is a total spin vector of magnitude  $S' = \sqrt{1(1 + 1)}\hbar$  and positive  $z$  component,  $S'_z = +1\hbar$ , or negative  $z$  component,  $S'_z = -1\hbar$ . If the spin vectors have  $z$  components of opposite sign, but point in the same general direction, the total spin vector has a zero  $z$  component,  $S'_z = 0$ , but still has magnitude  $S' = \sqrt{1(1 + 1)}\hbar$ , because it will be found lying in the plane perpendicular to the  $z$  axis. These possibilities are the three which can occur in the triplet state.

Alle Tripletzustände haben im wesentlichen parallele Elektronenspins

# Physikalische Interpretation von Singlet- und Tripletzuständen

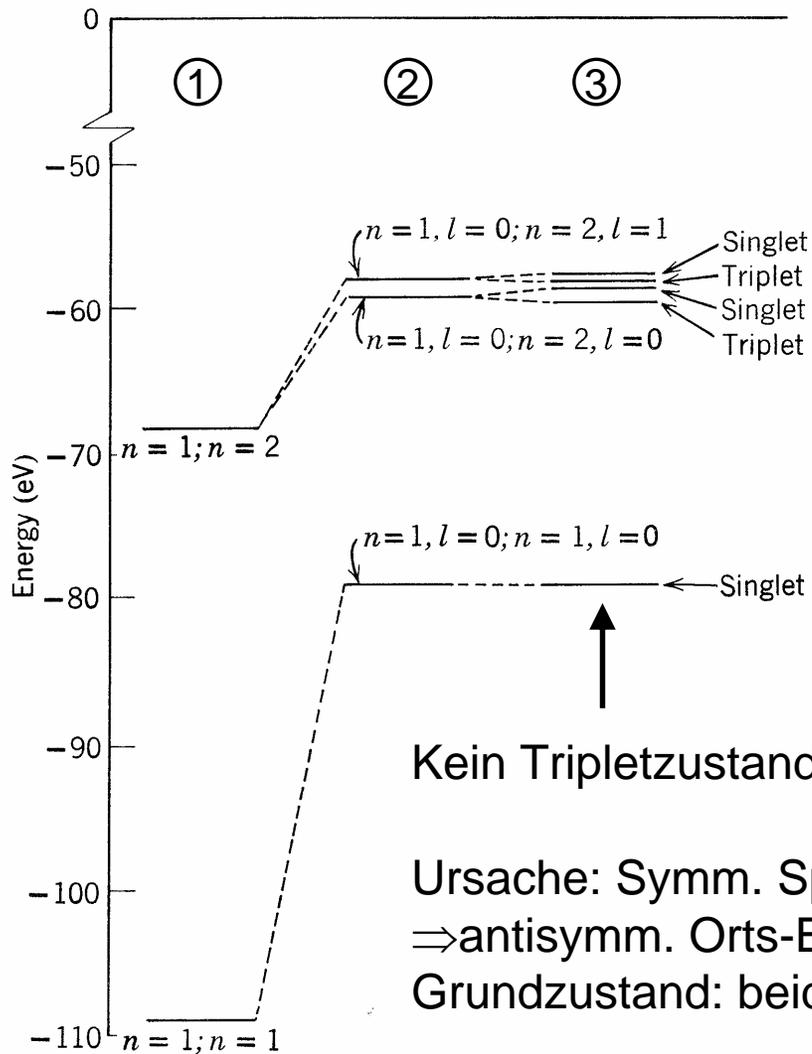
Anordnungsmöglichkeiten der Spins und des Gesamtspins eines  $2e^-$ -Systems:



*Singlet state:* If the two spin vectors have z components of opposite sign and point in essentially opposite directions the total spin vector has zero z component,  $S'_z = 0$ , because it has zero magnitude,  $S' = 0$ . This is the singlet state. In a certain sense, the two spin vectors are out of phase in this state. In the same sense, the two vectors are in phase in the  $S'_z = 0$  triplet state. These phases are related to the minus and plus signs occurring between the terms in the linear combinations of the total spin eigenfunctions.

Singlet-Elektronen haben im wesentlichen antiparallele Elektronenspins

# Energie-Termschema des Helium-Atoms



- ① Ohne Coulomb-WW der  $e^-$   
Ohne Austauschkräfte
- ② Mit Coulomb-WW der  $e^-$   
Ohne Austauschkräfte
- ③ Mit Coulomb-WW der  $e^-$   
Mit Austauschkräften

Austauschkräfte (= Spinkorrelation)  
 Triplet- $e^-$  "stoßen sich ab"  
 $\Rightarrow$  kleinere Coulombabstoßung  
 $\Rightarrow$  Energieabsenkung  
 Singlet- $e^-$  "ziehen sich an"  
 $\Rightarrow$  größere Coulombabstoßung  
 $\Rightarrow$  Energieanhebung

Ursache: Symm. Spin-Eigenfunktion

$\Rightarrow$  antisymm. Orts-Eigenf.:  $(1/\sqrt{2})[\psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(2)\psi_a(1)] \equiv 0$

Grundzustand: beide  $e^-$  hätten gleiche QZ:  $n, l, m_l$

Historisch: Fehlen des He-Triplet-Grundzustands  $\Rightarrow$  Pauli-Verbot