

Atom- und Molekülphysik - Zusammenfassung

Vorlesung: Prof. Tünnermann
Zusammenfassung: Fabian Stutzki

12. Juli 2007

Die Zusammenfassung bezieht sich auf Atom- und Molekülphysik (SS 2007). Fehler (auch bei kleineren Tipfehlern) und Anmerkungen bitte an fabian.stutzki@uni-jena.de.

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen der QM	2
1.1 Harmonischer Oszillator	2
2 Wasserstoff-Atom	3
3 Alkaliatome	3
4 Feinstruktur	3
4.1 Bahn- und Spinmagnetismus	4
4.1.1 Wechselwirkung zwischen Bahn- und Spinmagnetismus	4
4.2 Stern-Gerlach-Versuch	5
4.3 Gyromagnetisches Verhältnis / Einstein-de Haas-Versuch . . .	5
4.4 Lamb-Verschiebung	6
5 Atome im Magnetfeld	6
5.1 Elektronenspin-Resonanz (ESR)	6
5.2 Zeeman-Effekt / Paschen-Back-Effekt	6
5.2.1 Klassische Erklärung des normalen Zeeman-Effekts . .	7
6 Atome im elektrischen Feld	7
6.1 Stark-Effekt	7
6.2 Spin- und Photonenecho	7

7	Optische Übergänge	8
7.1	Auswahlregeln	8
7.2	Multipolübergänge höherer Ordnung	8
7.3	Lebensdauer	9
7.4	Linienbreite	9
8	Mehrelektronenatome	9
8.1	Helium-Atom	9
8.2	Pauli-Prinzip	10
8.3	Elektronenhülle größerer Atome	10
8.4	Hundsche Regeln	10
9	Röntgenspektren, innere Schalen	11
9.1	Auger-Elektronen	11
9.2	Photo-Elektronen	11
10	Hyperfeinstruktur	11
10.1	Wechselwirkung mit äußerem Magnetfeld	12
10.2	Kernspin-Resonanz	12
11	Moleküle	12
11.1	LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals	12
11.1.1	H_2^+ - Molekülion	12
11.1.2	H_2 - Molekül	13
11.2	Valenzbindungsnaheerung / Heitler-London-Näherung	13
11.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle	14
11.4	Chemische Bindung	14
11.4.1	Bindungstypen	15
11.5	Rotation und Schwingung zweiatomiger Moleküle	15
11.6	Spektren zweiatomiger Moleküle	15

1 Grundlagen der QM

$$E\psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad \text{mit } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + \hat{V}(\mathbf{r})$$

1.1 Harmonischer Oszillator

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m_0}{2} \omega^2 x^2 \right] \psi = E\psi$$

2 Wasserstoff-Atom

Bei rotationssymmetrischem Coulomb-Potential Separationsansatz möglich

$$\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = P_l(\cos \vartheta) \cdot R_{n,l}(r) \cdot e^{im\varphi}$$

Die zugehörige Energie hängt nur von der Hauptquantenzahl n ab.

$$E_n = \frac{m_0 e^4}{8e_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

Zu jeder Energiestufe gibt es $0 \leq l \leq n - 1$ Wellenfunktionen (l Drehimpulsquantenzahl). Zusätzliche Entartung wegen $-l \leq m \leq l$ (m magnetische Quantenzahl). Zu jeder Hauptquantenzahl also $\sum_l^{n-1} 2l+1 = n^2$ verschiedene Zustände.

$$\begin{aligned} \psi_{1,0,0} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{2}{3}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) \\ \psi_{2,0,0} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{2}{3}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \end{aligned}$$

Bezeichnung für l	l	m
s	0	0
p	1	-1, 0, +1
d	2	-2, -1, 0, +1, +2
f	3	...

Abb. 1 zeigt die Energieaufspaltung am Beispiel des Wasserstoffatoms

3 Alkaliatome

Wasserstoff-ähnliche Konfigurationen, ein schwach gebundenes Valenzelektron, sonst nur abgeschlossene Schalen ($Z - 1$), effektive Hauptquantenzahl beschreibt Unterschiede zum H-Atom $n_{eff} = n - \Delta(n, l)$, l -Entartung aufgehoben, da Coulomb-Potential nicht mehr $\propto r^{-1}$, Termbezeichnung $n^{2s+1}l_j$, Termschemata siehe Abb. 2

4 Feinstruktur

Linien im Linienspektrum spalten bei hochauflösender Spektroskopie in dicht beieinander liegende Linien auf. Diese Aufhebung der Entartung der Ener-

geniveaus ist eine Folge relativistischen Massenzunahme und der Spin-Bahn-Kopplung.

Beim Wasserstoff: Feinstrukturkorrektur E_{FS} von der Größenordnung $\alpha^2 \approx 1/137^2$, hängt nur von j und nicht von l ab

$$E_{n,l,s} = E_n + E_{FS}$$

$$\text{mit } E_{FS} = E_{rel} + E_{l,s} = -\frac{1}{2} \frac{mc^2 \alpha^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$

Ohne FS l -Entartung, mit FS l -Entartung aufgehoben, aber j -Entartung nicht aufgehoben, daher haben Zustände mit gleichem j gleiches Energieniveau.

4.1 Bahn- und Spinmagnetismus

- Zum Bahndrehimpuls \vec{l} des Elektrons gehört ein mag. Moment

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_0} \vec{l} = -\frac{g_l \mu_B}{\hbar} \vec{l} \quad \text{und} \quad \mu_{l,z} = -\frac{e}{2m_0} l_z = -m_l \mu_B$$

mit $V_{mag} = -\vec{\mu} \vec{B}$ und $|\vec{\mu}_l| = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \cdot g_l$

- Eigendrehimpuls (Spin) \vec{s} , auch dieser hat ein mag. Moment

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{2m_0} \vec{s} = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{s} \quad \text{und} \quad s_z = m_s \hbar$$

mit $m_s = \pm \frac{1}{2}$ und $|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$

4.1.1 Wechselwirkung zwischen Bahn- und Spinmagnetismus

Wechselwirkung zwischen Bahnmoment $\vec{\mu}_l$ und Eigenmoment $\vec{\mu}_s$ (Spin-Bahn-Kopplung), Gesamtdrehimpuls $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ mit $|\vec{j}| = \sqrt{j(j+1)} \hbar$ und $j_z = m_j \hbar$ (bei Mehrelektronensysteme LS - oder jj -Kopplung)

Bohrsches Atommodell: Kern umkreist Elektron (Ruhezustand des Elektrons), dabei entsteht Magnetfeld am Ort des Elektrons

$$\vec{B}_l = -\frac{Ze\mu_0}{4\pi r^3} (\vec{v} \times \vec{r})$$

Mit $\vec{l} = m_0 \vec{r} \times \vec{v}$ und den zwei möglichen Spin-Einstellungen ergibt sich WW

$$\begin{aligned} V_{l,s} &= -\vec{\mu}_s \vec{B}_l = \frac{Ze^2 \mu_0}{9\pi m_0^2 r^3} \cdot \vec{s} \cdot \vec{l} \\ &= \frac{a}{\hbar^2} \cdot \vec{s} \cdot \vec{l} \\ &= \frac{a}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \end{aligned}$$

\Rightarrow Feinstrukturaufspaltung, für s-Terme ($\vec{l} = 0$) keine Aufspaltung

4.2 Stern-Gerlach-Versuch

Ein Strahl von Atomen durchfliegt ein stark inhomogenes Magnetfeld senkrecht zur Feldrichtung B_z und dem Feldgradienten. Mit $\mathbf{B} = 0$ sind $\vec{\mu}_l$ und $\vec{\mu}_s$ beliebig im Raum orientiert, im homogenen Feld führen sie eine Präzession um die Feldrichtung aus. Im inhomogenen Feld wirkt eine ablenkende Kraft

$$F_z = \vec{\mu}_z \frac{dB}{dz} = \mu \frac{dB}{dz} \cos \alpha$$

- Richtungsquantelung (meist parallel/antiparallel zum Feld)
- Abstand der Teilstrahlen gibt atomares magnetisches Moment
- mechanische und magnetische Momente der inneren Elektronen heben sich auf
- s-Elektron hat $\vec{l} = 0$ und $\mu_l = 0$, daher nur Spinmagnetismus

4.3 Gyromagnetisches Verhältnis / Einstein-de Haas-Versuch

Das Gyromagnetische Verhältnis $\gamma = \mu/J = g_j \mu_B / \hbar$ ist unterschiedlich für das magnetische Bahnmoment

$$\gamma_l = \frac{|\vec{\mu}_l|}{|\vec{l}|} = \frac{1}{2} \frac{e}{m_0}$$

und das magnetische Spinmoment

$$\gamma_s = \frac{|\vec{\mu}_s|}{|\vec{s}|} = 1,00116 \cdot \frac{e}{m_0}$$

γ kann beispielsweise durch den Einstein-de Haas-Versuch demonstriert werden. Die Änderung der Magnetisierung einer Probe (Ausrichtung der atomaren magnetischen Momente) führt zu einem makroskopischen Drehimpuls, der gemessen werden kann.

4.4 Lamb-Verschiebung

Zusätzliche Aufspaltung bei Termen mit gleichem j , Nullpunktsschwankungen des elemag Feldes, Photonenrückstoß bei Absorption und Emission virtueller Photonen führt zu Zitterbewegung im Coulomb-Feld. (Abb. 1)

5 Atome im Magnetfeld

5.1 Elektronenspin-Resonanz (ESR)

Übergänge zwischen den magnetischen Quantenzahlen m (bzw. m_s) der Elektronen. Magnetisches Moment $\mu_s = \sqrt{s(s+1)}\mu_B g_s$ eines freien Elektrons im Magnetfeld \vec{B}_0 hat potentielle Energie $\Delta E = g_s \mu_B \vec{B}_0$. Mit senkrecht zu \vec{B}_0 eingestrahltm Wechselfeld $\vec{B}_1 = \vec{B} \sin \omega t$ können Übergänge induziert werden, wenn $\Delta E = g_s \mu_B \vec{B}_0 = \hbar \omega$ erfüllt ist. ($\Delta m_s = \pm 1$ erlaubt)

Auch auf Atom übertragbar, dabei jedoch gesamtes magnetisches Moment $\vec{\mu}_j$ (Spin + Elektronenbewegung) betrachten, Bedingung an Kreisfrequenz = Larmorfrequenz

$$\omega = \omega_L = \frac{|\vec{\mu}_j| |\vec{B}_0|}{|\vec{l}|} = \gamma B_0$$

5.2 Zeeman-Effekt / Paschen-Back-Effekt

Für kleine Feldstärken Zeeman-Effekt, bei großen Paschen-Back-Effekt

normaler Zeeman-Effekt: Entweder Bahn- ($\vec{j} = \vec{l}$, $g_j = 1$) oder Spinmagnetismus ($\vec{j} = \vec{s}$, $g_j = 2$)

$$V_{m_j} = -(\vec{\mu}_j)_{j,z} \cdot B_0 = +m_j g_j \mu_B B_0$$

optische Auswahlregel $\Delta m_j = \pm 1, 0$ zu beachten; $2j + 1$ Komponenten; $\Delta E = \Delta m_j g_j \mu_B B_0$ äquidistant

anomaler Zeeman-Effekt: Spin- und Bahnmagnetismus wechselwirken zum Gesamtdrehimpuls $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$

$$V_{m_j} = -(\vec{\mu}_j)_{j,z} \cdot B_0 = +m_j g_j \mu_B B_0 \quad \text{mit } g_j = \frac{3|\vec{j}|^2 - |\vec{l}|^2 + |\vec{s}|^2}{2|\vec{j}|^2}$$

optische Auswahlregel $\Delta m_j = \pm 1, 0$ zu beachten; $2j + 1$ Komponenten; $\Delta E = \Delta m_j g_j \mu_B B_0$ nicht mehr äquidistant (da $g_j \neq \text{const}$)

Paschen-Back-Effekt: bei hohen Feldstärken Feinstrukturkopplung gelöst (Gesamtdrehimpuls \vec{j} kann nicht mehr definiert werden)

$$V_{m_s, m_l} = (m_l + 2m_s)\mu_B B_0$$

Aufspaltung der Spektrallinien mit Auswahlregeln $\Delta m_l = \pm 1, 0$ und $\Delta m_s = 0$

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

5.2.1 Klassische Erklärung des normalen Zeeman-Effekts

1 Elektron durch drei Elektronen ersetzen:

1 linear $\parallel \vec{B}_0$: hertzischer Dipol strahlt nicht in Richtung \vec{B}_0 ab (π -Komponente, da parallel)

2 zirkular $\perp \vec{B}_0$: Induktionsstoß beim Einschalten von \vec{B}_0 führt zu Frequenzverschiebung $\omega = \omega_0 \pm \delta\omega$ mit $\delta\omega = e/2m_0 \cdot B_0$ aus (Coulomb = Zentrifugal + Lorentzkraft), $\parallel \vec{B}_0$ zirkular pol Licht, $\perp \vec{B}_0$ linear pol (σ^+ rechts- und σ^- linkszirkular in Bezug zu \vec{B}_0)

6 Atome im elektrischen Feld

6.1 Stark-Effekt

linearer Stark-Effekt: Aufspaltung $\propto \vec{E}$, l -Aufspaltung wird erst durch angelegtes Feld (und nicht atomare Felder) hervorgerufen, ohne Feld \vec{p}_{el} präzediert um \vec{J} , mit Feld beide um Feldrichtung, nur bei Wasserstoff und ähnlichen Elementen zu finden

quadratischer Stark-Effekt: $\propto \vec{E}^2$, wobei im Atom induziertes Dipolmoment $\vec{p} = \alpha \vec{E}$, WW-Energie $W_{el} = \vec{p} \cdot \vec{E}/2$

QM-Berechnung über Störungstheorie

6.2 Spin- und Photonenecho

Bringt man ein Teilchen mit Spin in ein äußeres Magnetfeld, so präzediert dieser Spin mit der Larmorfrequenz $\omega_L = g_l \mu_B B / \hbar = \gamma B$ um $\vec{B} = (0, 0, B_0^z)$. Strahlt man ein hierzu transversales zeitlich veränderliches Magnetfeld $\vec{B}^s(t) = (B_x^s(t), B_y^s(t), 0)$ ein, so können Spin-Umklapp-Phänomene beobachtet werden. Für den Erwartungswert der z -Komponente des Spins ergibt sich

$$\bar{s}_z = -\frac{\hbar}{2} \cos(2\omega_L t)$$

7 Optische Übergänge

Übergangsdipolmoment

$$\vec{p}_{ik} = M_{ik} = e \cdot \int \psi_i^* \vec{r} \psi_k d\tau$$

Absorptionsübergang pro Zeiteinheit mit spektraler Energiedichte $\omega_\nu(\nu)$

$$W_{ki} = B_{ki} \omega_\nu(\nu)$$

Induzierte Emission mit $B_{ki} = B_{ik}$

$$B_{ik} \omega_\nu(\nu) = W_{ik}^{ind} = \frac{2 \pi^2 e^2}{3 \epsilon_0 \hbar^2} \left| \int \psi_i^* \vec{r} \psi_k d\tau \right|^2 \cdot \omega_\nu(\nu)$$

Spontane Emission durch Einstein-A-Koeffizient

$$A_{ik} = W_{ik}^{spontan} = \frac{2 e^2 \omega_{ik}^3}{3 \epsilon_0 c^3 \hbar} \cdot \left| \int \psi_i^* \vec{r} \psi_k d\tau \right|^2$$

Im stationären Zustand muss gelten:

$$0 = \frac{dN_i}{dt} = B_{ki} \omega_\nu N_k - A_{ik} N_i - B_{ik} \omega_\nu N_i$$

7.1 Auswahlregeln

Magnetische Quantenzahl: $\Delta m = m_i - m_k = 0$ für linear in z -pol Licht, ± 1 für zirkular pol. (Erhaltung des Gesamtdrehimpulses aus Atom und Photon)

Paritätsauswahlregel für Bahndrehimpulsquantenzahl $\Delta l = \pm 1$ (Symmetrieüberlegung: Ortsvektor ungerade, daher die beiden am Übergang beteiligten Zustände unterschiedliche Parität)

Spinquantenzahl: $\Delta s = 0$, da immer $|\vec{s}| = \sqrt{3/4} \cdot \hbar$

Gesamtdrehimpuls: $\Delta J = 0, \pm 1$ ausgenommen $J = 0$ auf $J = 0$, wobei $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

7.2 Multipolübergänge höherer Ordnung

Außer Dipolübergängen gibt es auch Quadrupol und magnetische Dipolübergänge, die zu bei elektrischer Dipolstrahlung verbotenen Übergängen führen.

7.3 Lebensdauer

Mittlere Lebensdauer $\tau = 1/A_i$ mit $A_i = \sum_k A_{ik}$

7.4 Linienbreite

Natürliche Linienbreite: Elektron analog zum gedämpften harmonische Oszi, abgestrahlte Welle nicht monochromatisch, daher Frequenzspektrum

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int x(t) \cdot e^{-i\omega t} dt$$

Die spektrale Leistung hat damit *Lorentz-Profil*

$$P_\omega(\omega - \omega_0) \propto A \cdot A^* \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}$$

Alternativ über Heisenberg-Unschärfe berechenbar $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$

Doppler-Verbreiterung: Bewegung der Teilchen führt zur Frequenzverschiebung $\omega = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}$, mit Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung ergibt sich ein *Gauß-Profil* (schneller gegen null als Lorentz-Profil)

$$P_\omega(\omega - \omega_0) = P_\omega(\omega_0) \exp\left(-\left(\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 \cdot \bar{v}}\right)^2\right)$$

Stoß- / Druckverbreiterung: durch WW der Teilchen hervorgerufene Frequenzverschiebung, elastische Stöße führen zu einer Linienverschiebung, Linienprofil mit Lorentz-Form

8 Mehrelektronenatome

8.1 Helium-Atom

Potentielle Energie

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right)$$

In größter Näherung Produktansatz wählen, da die Elektronen aufgrund der Abstoßung meist nicht wechselwirken, Fehler 30 Prozent.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2)$$

8.2 Pauli-Prinzip

Die Gesamtwellenfunktion eines Systems mit mehreren Elektronen ist antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Elektronen

gilt für alle Teilchen mit halbzahligem Spin

8.3 Elektronenhülle größerer Atome

LS-Kopplung: Wenn WW zwischen (\vec{s}_i, \vec{l}_i) klein ist gegen die Kopplung (\vec{l}_i, \vec{l}_j) oder (\vec{s}_i, \vec{s}_j) , koppeln Gesamtspin $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ und Gesamtbahndrehimpuls $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Beispiel: Helium mit Auswahlregeln $\Delta L = \pm 1, 0$ ($\Delta L = 0$ nur bei starker Kopplung); $\Delta S = 0$ und $\Delta J = \pm 1, 0$

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2 \quad \text{und} \quad S = 1/2 \pm 1/2 = 0, 1$$

für $S = 0$ ist $J = L$, für $S = 1$ ist $J = L + 1, L, L - 1$ dreifach entartet

jj-Kopplung: Tritt bei schweren Atomen auf, wenn (\vec{l}_i, \vec{s}_i) groß gegen die Wechselwirkung verschiedener Elektronen. Es gilt

$$\vec{J} = \sum \vec{j}_i \quad \text{mit} \quad \vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$$

8.4 Hundsche Regeln

- Volle Schalen tragen zum gesamten Drehimpuls \vec{L} und Gesamtspin \vec{S} nicht bei.
- Der Gesamtspin \vec{S} nimmt den maximal möglichen Wert an, die Spins der einzelnen Elektronen \vec{s}_i stehen also möglichst parallel. (Zustände mit höherer Multiplizität ($S(S+1)$) liegen energetisch tiefer, bsp. Triplett- unter Singulett-Zuständen)
- Ergeben sich mehrere Konstellationen mit maximalem Gesamtspin, dann werden die Zustände mit der Quantenzahl m_l so besetzt, dass die Projektion des Gesamt-Bahndrehimpulses $|\vec{L}_z| = \sum m_l \hbar = m_L \hbar$ maximal wird
- Ist eine Unterschale höchstens zur Hälfte gefüllt, dann ist der Zustand mit minimaler Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl J am stärksten gebunden. Bei mehr als halbvollen Unterschalen ist es umgekehrt.

9 Röntgenspektren, innere Schalen

Anode (+) wird mit Elektronen der Kathode (-) beschossen, entstehendes Spektrum besteht aus:

Bremsspektrum mit kürzester Wellenlänge $hc/\lambda_{min} = eU$ bei Beschleunigungsspannung U

Charakteristisches Spektrum durch Übergänge in den Atomen, nach Mosleyschem Gesetz

$$E_{nm} = 13,6\text{eV} \cdot (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Linien werden mit K, L, M für $n = 1, 2, 3$ und den unteren Indizes α, β, γ für $m = n+1, n+2 \dots$ bezeichnet (z.B. K_α), Abschirmkonstante für K -Linien $\sigma = 1$, für L -Linien $\sigma = 7,4$

9.1 Auger-Elektronen

Nicht alle Löcher (entstanden durch Elektronenbeschuss o.ä.) rekombinieren unter Aussendung von Röntgenlicht. Die Atome können strahlungslos in den Grundzustand zurückkehren.

Beispiel KLL -Augerelektron: Loch in der K -Schale wird von einem Elektron der L -Schale unter Abgabe der Energiedifferenz E_{KL} besetzt, E_{KL} wird an ein Elektron in der L -Schale übertragen, das mit der kinetischen Energie E_{kin} ausgelöst (Ionisierungsenergie $E_{ion} = E_L$) wird.

$$E_{kin} = E_{KL} - E_{ion} = E_K - 2E_L$$

9.2 Photo-Elektronen

Photon mit der Energie $\hbar\omega$ schlägt ein Elektron heraus und muss dafür die Ionisierungsenergie der entsprechenden Schale aufbringen

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_{ion}$$

10 Hyperfeinstruktur

resultiert aus Kernspin \vec{I} mit magnetischem Kernmoment $\vec{\mu}_I = \gamma_K \vec{I} = g_I \mu_K / \hbar \cdot \vec{I}$ (Kernmagneton $\mu_K = m_e/m_p \cdot \mu_B$).

- WW von $\vec{\mu}_I$ mit Magnetfeld der Elektronen am Kernort

- WW mit elektronischen magn. Moment $\vec{\mu}_j$ mit von $\vec{\mu}_I$ erzeugtem Magnetfeld

Verschiebung ergibt sich mit Gesamtdrehimpuls \vec{F} des Atoms, Hüll Drehimpuls \vec{J} und Kernspin \vec{I} zu:

$$E_{HFS} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_J = \frac{g_I \mu_K B_J}{2\sqrt{J(J+1)}} \cdot [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]$$

10.1 Wechselwirkung mit äußerem Magnetfeld

Für kleine Magnetfelder bleibt $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$ bestehen und hat $(2F+1)$ Einstellmöglichkeiten (Zeeman-Komponenten).

Bei größeren Magnetfeldern ($\vec{\mu}_F \vec{B} > E_{HFS}$) wird Kopplung zwischen \vec{J} und \vec{I} aufgebrochen, bei noch größeren auch \vec{S} und \vec{L} .

10.2 Kernspin-Resonanz

Wie bei der Elektronenspinresonanz misst man die Larmorfrequenz, dazu muss das Feld der Elektronenhülle am Kernort verschwinden. Der Resonanznachweis erfolgt bei der Atomstrahl-Resonanz nach Rabi durch Ablenkung der Atome in zwei entgegengesetzten inhomogenen Magnetfeldern. Tritt keine Resonanz auf, treffen die Atome auf dem Detektor auf, bei Umklappprozessen zwischen den inhomogenen Feldern werden die Atome abgelenkt.

11 Moleküle

Schrödingergleichung nicht mehr separierbar (z.B. durch Elektronen-WW), daher keine exakten Lösungen. Nur noch numerisch oder in Näherung lösbar. φ beschreibt im folgenden Wasserstoff-Wellenfunktionen im 1s Zustand.

11.1 LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals

11.1.1 H_2^+ - Molekülion

Molekülorbitalansatz für ein Elektron, das sich sowohl bei φ_A als auch φ_B aufhalten kann. (Ununterscheidbarkeit der Elektronenzugehörigkeit, Linearkombination)

$$\Phi = c_1 \varphi_A(r_A) + c_2 \varphi_B(r_B) \quad \text{mit} \quad \int \Phi^* \Phi d\tau = 1$$

Aus Symmetriegründen muss $|c_1|^2 = |c_2|^2$ sein und aus Symmetrie/Antisymmetrie folgt $c_1 = \pm c_2$.

$$\Phi_{S/A} = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S_{AB}}}(\varphi_A \pm \varphi_B) \quad \text{mit } S_{AB}(R) = \Re \int \varphi_A \varphi_B dV$$

Energie der symmetrischen Lösung zeigt Minimum (Bindung möglich), anti-symmetrische für wachsendes R monoton fallend (keine Bindung). Erklärung für Bindung im symmetrischen Fall:

- Elektronendichte zwischen den Kernen führt zu Anziehung ($\psi_A(0) = 0$, Valenzbindungsmodell)
- Ortsunschärfe größer (ψ_S klingt langsamer ab) und Impulsunschärfe kleiner, damit Energie niedriger (Austauschwechselwirkung)

Verbesserung der LCAO-Methode durch modifizierte Wellenfunktionen möglich.

11.1.2 H_2 - Molekül

Besetzung des Molekülorbitals Φ aus vorangegangener Rechnung mit zwei Elektronen erfordert Produktansatz, Vernachlässigung der Elektronen-WW, symmetrisch gegen Vertauschung beider Elektronen, nach Pauli-Prinzip muss Spinanteil antisymmetrisch sein.

$$\psi = \Phi_S(r_1) \cdot \Phi_S(r_2)$$

Der Hamiltonian ergibt sich zu

$$H = H_1 + H_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right)$$

$$\text{mit } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{Ai}} - \frac{1}{r_{Bi}} + \frac{1}{R} \right)$$

Der dritte Term gibt Abstoßung der beiden Elektronen, von der die Kernabstoßung (bereits in H_i jeweils einmal enthalten) abgezogen werden muss.

11.2 Valenzbindungsnaherung / Heitler-London-Näherung

Am Beispiel H_2 : Gleich beide Elektronen betrachtet ergibt Produktansatz der atomaren Wellenfunktionen φ , deren Linearkombination das Pauli-Prinzip erfüllt

$$\psi_{s,a} = \psi_1 \pm \psi_2 = c_1 \varphi_A(1) \cdot \varphi_B(2) \pm c_2 \varphi_A(2) \cdot \varphi_B(1)$$

\Rightarrow Zustand 'beide Elektronen bei einem Kern' fehlt

11.3 Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle

Kernbewegung aufgrund großer Masse gegenüber Elektronen vernachlässigbar, Elektronen reagieren instantan auf Kerne (Born-Oppenheimer-Näherung). Molekülorbitale charakterisiert durch

$${}^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{+/-}$$

- Energie $E_n(R)$
- elektronischen Bahndrehimpuls $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ (Projektion auf Molekülachse $|L_z| = \Lambda\hbar$)
- Gesamtspin $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ ($|S_z| = M_S\hbar$)

Potentialkurven: Der größte Teil angeregter Zustände des H_2^+ hat Potentialkurven ohne Minimum (da Elektronenaufenthalt zwischen Kernen noch unwahrscheinlicher), bei größeren Molekülen tragen nur Valenzelektronen bei. Zweiatomige Moleküle, die nur im angeregten Zustand Potentialkurven mit einem Minimum aufweisen (instabil), heißen Eximere.

Korrelationsdiagramme mit Eugene-Wigner-Symmetrieregeln: Kurven $E_n(R)$ gleicher Symmetrie dürfen sich nicht kreuzen.

Hybridisierung: Mischung von s - und p -Orbitalen durch Verformung der Elektronenhülle (Atom-WW).

π -Elektronensysteme: Bindung durch delokalisierte Elektronen aus überlappenden p -Orbitalen führt zu erhöhter Polarisierbarkeit.

11.4 Chemische Bindung

Multipolentwicklung: Bindung beruht auf Multipolentwicklung des elektrischen Potentials

Induzierte Dipolmomente, van-der-Waals-Potential: durch Elektronenbewegung dauernd induzierte Dipolmomente ($\vec{p}_A = \alpha_A \vec{E}$, auch wenn zeitliches Mittel der einzelnen Atome = 0), damit kurz-reichweitiges WW-Potential

$$V(R) = -C_1 \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6}$$

Lenard-Jones-Potential: empirische Beschreibung des Potentialverlaufs

$$V(R) = \frac{a}{R^{12}} - \frac{b}{R^6}$$

11.4.1 Bindungstypen

kovalente oder homöopolare Bindung: Austausch gemeinsamer Elektronen bei Kernabständen $< \sum \text{Atomradien}$

ionische Bindung: Elektronenaustausch führt zu Ionisierung der Partner, Bindung zwischen Atomen der 1. und 7. Gruppe, hohe Reichweite

van-der-Waals-Bindung: (induzierte) Dipol-WW, kurzreichweitig

Wasserstoffbrücken-Bindung: mehratomige Moleküle, Anziehung zweier Atome durch ein H^+ -Ion

11.5 Rotation und Schwingung zweiatomiger Moleküle

Born-Oppenheimer-Näherung: Elektronen reagieren instantan auf Kernposition, Potential nur parametrisch vom Kernabstand

$$\chi(R, \vartheta, \varphi) = S(R) \cdot Y(\vartheta, \varphi)$$

Rotationsenergie um die eigene Achse $E = \vec{J}^2/2I$ mit $I = mr^2$, $|\vec{J}|^2 = (J+1)J\hbar^2$

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_e^2}$$

Falls $S \neq 0$ präzediert Gesamtspin um die z-Achse, Beide Projektionen addieren sich zur Gesamtprojektion $\Omega = \Lambda + M_S$ und Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{N} + (\vec{L})_z + (\vec{S})_z$.

Schwingung: Parabelpotential (harmonischer Oszi), besser Morsepotential $V(R) = E_D[1 - \exp(-a(R - R_e))]^2$, damit Schrödingergleichung lösbar

$$E_{vib}(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{\hbar^2\omega^2}{4E_D} \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2$$

keine konstanten Energiedifferenzen, aber ΔE bleibt endlich, daher endliche Anzahl von Schwingungsniveaus

11.6 Spektren zweiatomiger Moleküle

Übergangsmatrixelement: Integration über alle Elektronen- und Kernkoordinaten

Schwingungs-Rotations-Übergänge: Übergänge zwischen Schwingungs-Rotations-Niveaus $\nu_i \neq \nu_k$ im infraroten Spektralbereich, für $\nu_i = \nu_k$ reines Rotationsspektrum im Mikrowellenbereich. Kernwellenfunktion als Produkt aus Schwingungs- und Rotationswellenfunktion

$$\chi_N(R, \vartheta, \varphi) = S(R) \cdot Y_J^M(\vartheta, \varphi)$$

Schwingungsanteil bei harm. Oszi $\neq 0$ für $\Delta\nu = \pm 1$ (in anharmonischem Potential auch 2, 3, 4...), Rotationsanteil $\neq 0$ nur für $\Delta J = \pm 1$.

Elektronische Übergänge: hängt vom Kernabstand ab, Taylor-Entwicklung im GGW-Abstand

$$I = |M_{ik}^{el}|^2 \cdot FC \cdot HL$$

Franck-Condon-Faktor FC entspricht Wechselwirkungsintegral, Hönl-London-Faktor HL hängt von Rotationsdrehimpulsen und Raumorientierung ab.

Franck-Condon-Prinzip: Zeit für Absorption und Emission eines Photons deutlich kleiner als die Schwingungsdauer der Kerne. Für zwei Potentialkurven mit annähernd gleichem Kernabstand sind die Franck-Condon-Faktoren bei $\Delta\nu = 0$ maximal, für $\Delta\nu \neq 0$ sehr klein. Sind Potentialkurven verschoben, so haben Übergänge mit $\Delta\nu \neq 0$ die größte Intensität.

Abbildung 1: Energieentartung am Wasserstoffatom

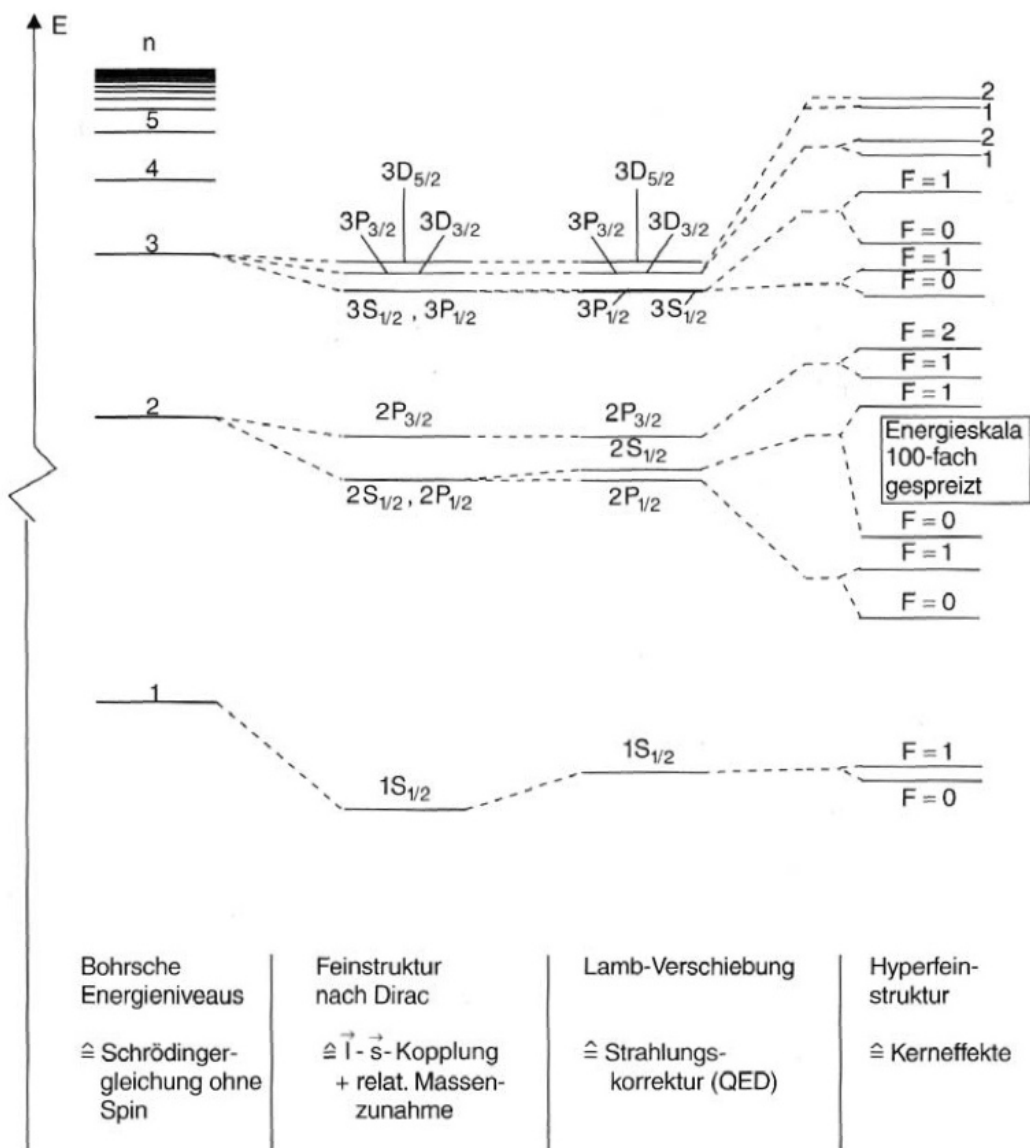


Abbildung 2: Termschemata der Alkaliatome

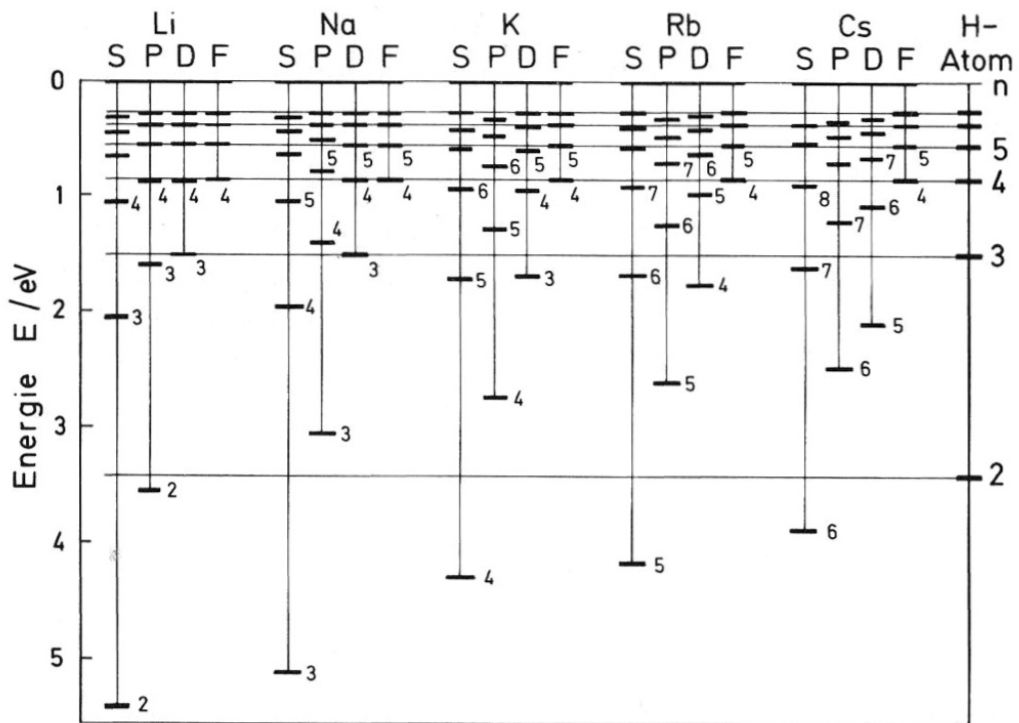


Abbildung 3: Termschema des Helium-Atoms, Singulett wird als Parahelium, Triplett als Orthohelium bezeichnet

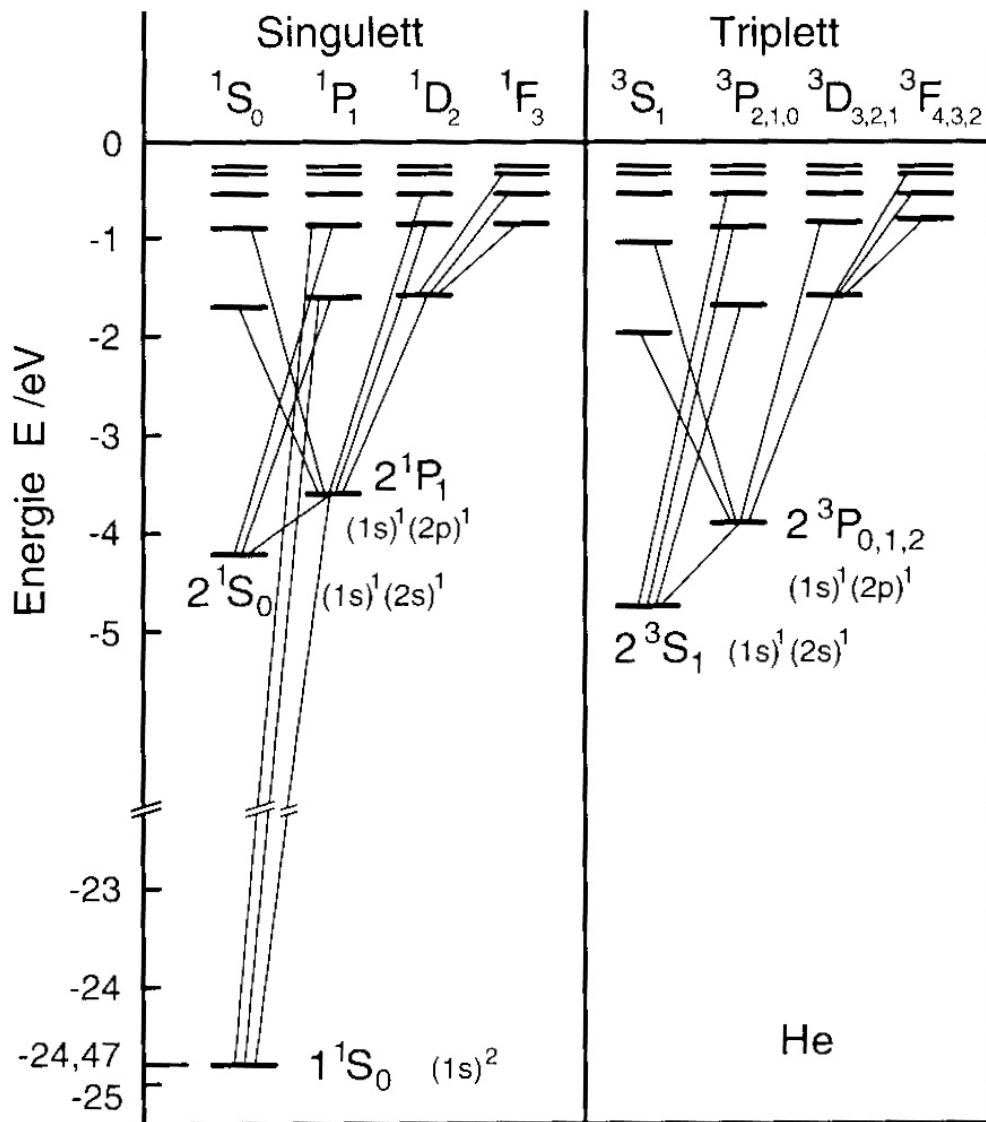


Abbildung 4: Termschema des Natrium-Atoms

