

- Inwertestes Multiplett bei mehr als halb gefüllten Unterschalen.
- kein Splitting bei exakt halb gefüllten Schalen.

J-J-Kopplung

$|H_2| \gg |H_1|$ (Spin-Bahn-Kopplung $\sim Z^4$, aber H_1 in erster Ordnung Störungstheorie $\sim Z$)

- „reine“ J-J-Kopplung kommt praktisch nicht vor; am ehesten bei hochgeladenen Ionen mit hohem Z

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}_2 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i) + \zeta(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \right)$$

→ Schrödingers-Gl. separiert in Einteilchen-Gleichungen, aber Einteilchenenergie

E_{nl} spaltet auf in E_{nlj} ,

$$j = l \pm \frac{1}{2} \quad (\text{für } l \neq 0)$$

- Energie unabh. von m_j , also $(2j+1)$ -fach entartet

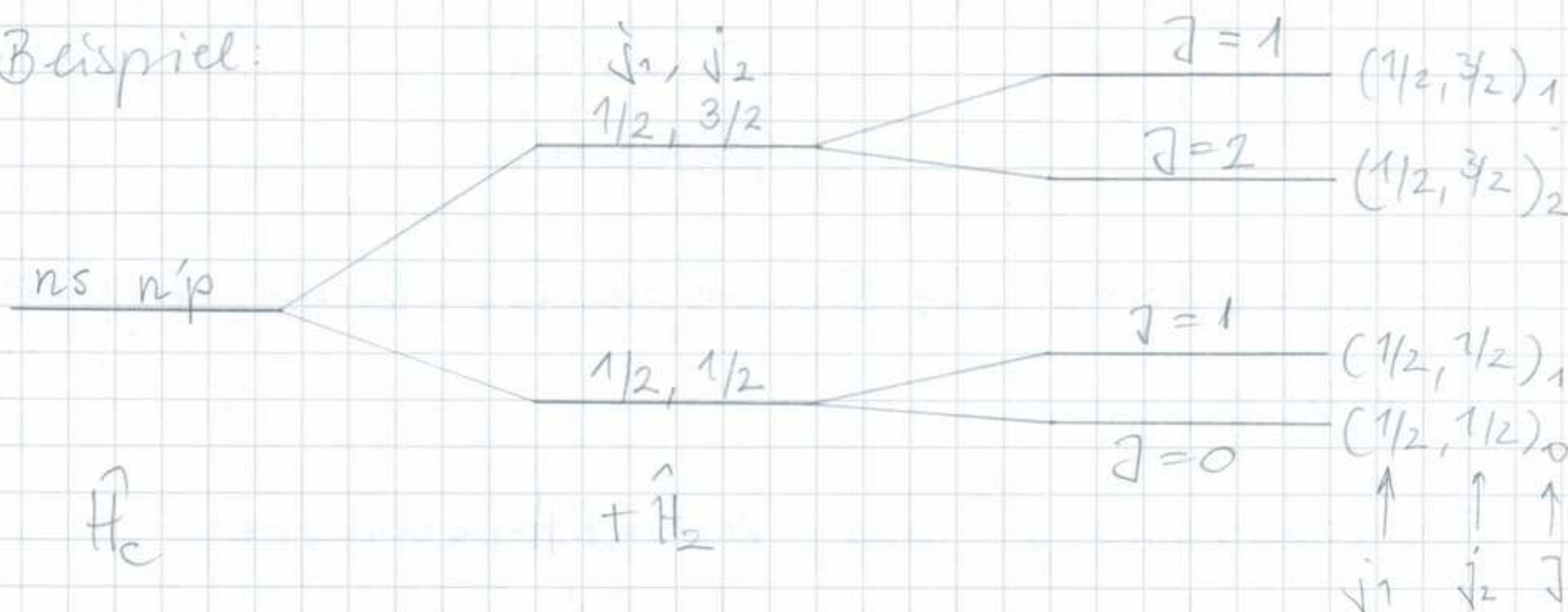
- Gesamtenergie $\tilde{E} = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i j_i}$

- Wellenfunktionen sind Slater-Det., gebildet aus $\psi_{n_i l_i j_i m_j}$.

- Nun berücksichtigen wir noch \hat{H}_1 , also die El.-El.-WW.

Addiert werden die einzelnen j_i zu J

- Beispiel:



Achtung: El. nicht in einer Unterschale,
Hundsche Regeln hier nicht relevant.

IV. Einfache Moleküle

- Deutlich komplizierter als Atome
- es hilft: Elektronen viel leichter als Kerne
- innere Elektronen bleiben lokalisiert bei den Kernen, äußere Elektronen delokalisiert (Valenzelektronen, verantwortlich für Bindung)
- Größenordnung der elektronischen Energie:
typischer Kernabstand $a \approx 1 \text{ \AA}$
Unschärferelation $pa \approx \hbar$
 $\Rightarrow E_e = \frac{\hbar^2}{ma^2}$ (in eV)

→ wie Bindungseigenschaften äußerer Elektronen

→ Energieabstände niedriger elektronischer Zustände → Spektren im Sichtbaren, UV.

- Kernbewegung: Translation (Schwerpunkt)
Vibration
Rotation

- Translation des Schwerpunkts kann absepariert werden

Größenordnung der Vibrationsenergie:

Annahme: harm. Oszillator

Wird Kern um a verschoben:

$$\Delta E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} M \omega_N^2 a^2$$

Wenn $\Delta E_{\text{pot}} \approx E_e$ droht das Molekül zu zerfallen (Dissoziation)

$$M \omega_N^2 a^2 \approx \frac{\hbar^2}{m a^2}$$

(bei solchen Abschätzungen Vorfaktoren wie $1/2$ irrelevant)

$$\omega_N \approx \frac{\hbar}{m^{1/2} a M^{1/2}}$$

$$E_v = \hbar \omega_N = \frac{\hbar^2}{m a} \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} = E_e \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2}$$

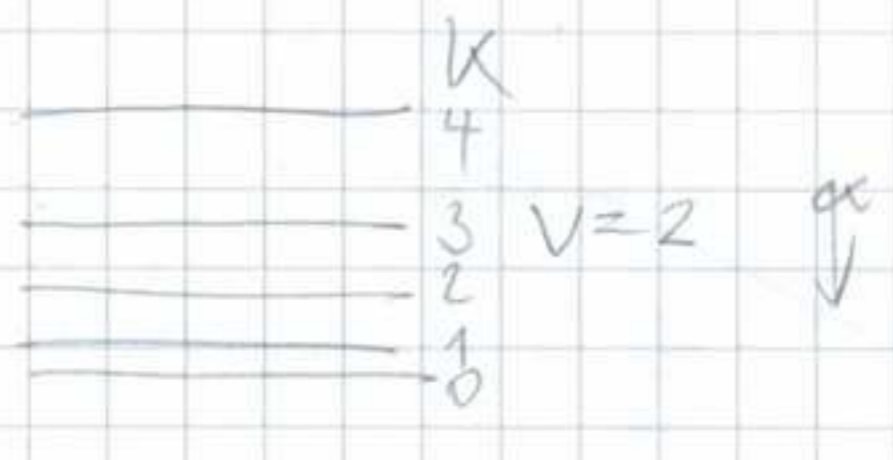
$$\frac{m}{M} \approx 10^{-3} - 10^{-5}$$

→ $E_v \approx$ mindest mal kleiner als E_e (Infrarot, Zehntel eV)

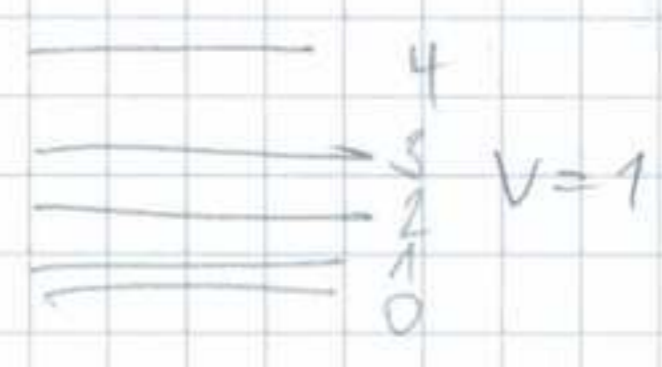
Größenordnung der Rotationsenergie (→ Übung)

$$E_r \approx \frac{m}{M} E_e$$

(0.001 eV, fernes Infrarot, Mikrowellen)



Übergänge zwischen Rotations-
Zuständen
(gl. el. u. Vibrationszustand)



Übergänge zwischen
Vibrationszuständen
(el. Energie gleich)



Perioden $T_{e,v,r} = \frac{h}{E_{e,v,r}}$ sehr unterschied-

lich → Trennung der Zeitskalen
→ Elektronendynamik kann für feste
Kernkonfig. betrachtet werden.

Born - Oppenheimer - Näherung

Kerne A, B

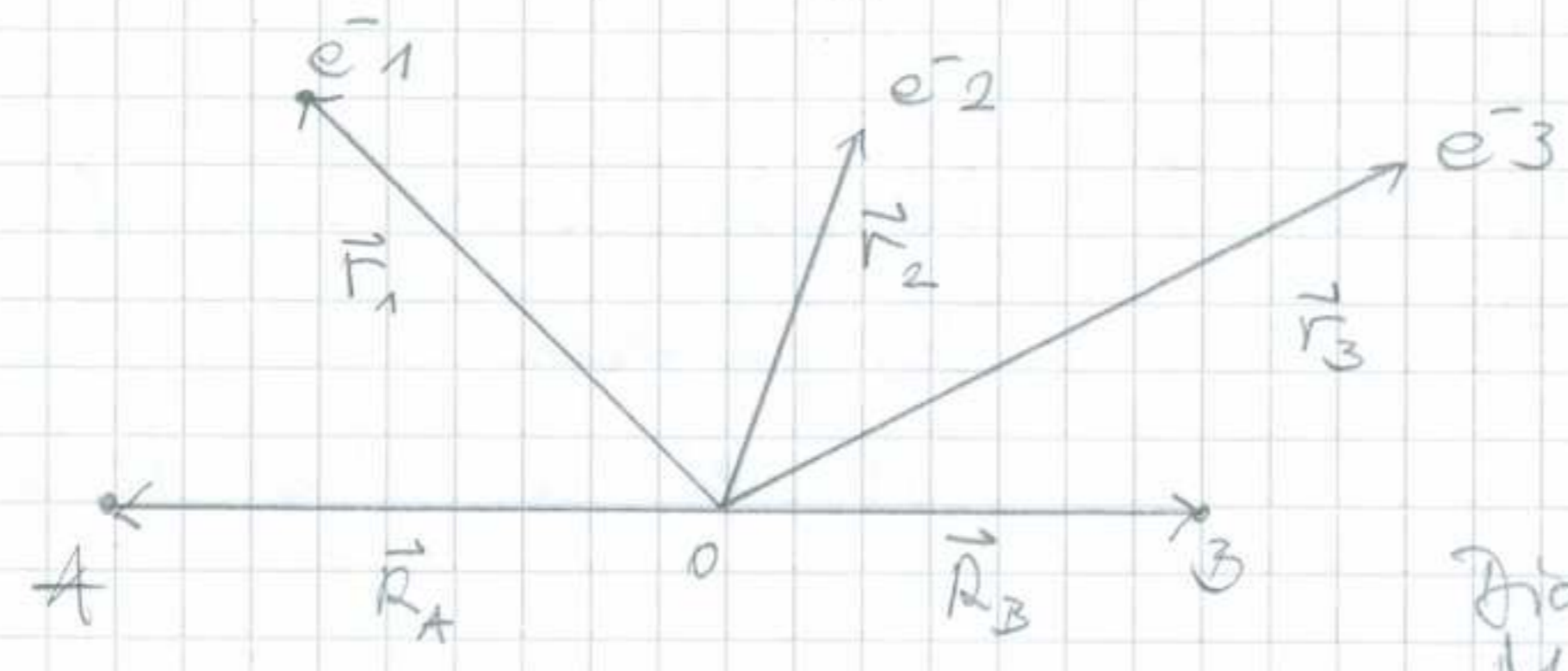
Elektronen 1, 2, ..., N

Kernabstand

$$\vec{R}_A, \vec{R}_B$$

$$\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$$

$$\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$$



Diatomisches Molekül

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + V$$

\uparrow \uparrow \nwarrow Potential
 kin. Energie des kin. Energie der
 Kerne u. Elektronen

Red. Masse der Kerne: $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \right)$$

Kugelkoordinaten für den Kernabstand \vec{R} :

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 R^2} \right)$$

\hat{L}^2 Bahndrehimpulsoperator der Kernrelativbewegung

Vernachlässigung von Spin: 121

$$V(\vec{R}; \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{z_B e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{z_A z_B e^2}{R}$$

\swarrow El.-Kern
 \leftarrow El.-El
 \leftarrow Kern-Kern

- Schrödinger-Gl.

$$\hat{H} \Psi(Q_A, Q_B; q_1, q_2 \dots q_N) = E \Psi(Q_A, Q_B; q_1, q_2 \dots q_N) \quad (IV1)$$

\uparrow Spin + Ort \uparrow Spin + Ort
 Kerne El.

- Ψ antisymmetrisch unter Vertauschung $q_i \leftrightarrow q_j$
- Falls identische Kerne: Ψ auch (anti-)symmetrisch unter Vertauschung $Q_A \leftrightarrow Q_B$, je nachdem ob Bosonen oder Fermionen

- Spinfreiheitsgrade in der folgenden Notation unterdrückt,

$$\Psi(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)$$

- Wir suchen nun eine Basis.

Betrachte Schrödinger-Gl. für festgehaltenen Kernabstand \vec{R} (\vec{R} ist hier Parameter, nicht Koordinate)

$$\hat{H}_e \Phi_q(\vec{R}; \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = E_q(\vec{R}) \Phi_q(\vec{R}; \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (IV2)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + V$$

122

$$\phi_q(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad E_q(\vec{R})$$

el. Zustand q

wicht \vec{R} , da el. Energie nicht von der Orientierung abhängen kann (bei Abwesenheit äußerer Felder)

hängt nur parametrisch von \vec{R} bzw. R, θ, ϕ ab

- Für vorgegebenes \vec{R} bilden ϕ_q vollst. Basis, die normiert werden kann

$$\langle \phi_q | \phi_p \rangle = \delta_{pq}$$

- Exakte Wellenfunkt Ψ kann entwickelt werden:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_q F_q(\vec{R}) \phi_q(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (IV3)$$

Beschreibt Vibr. u. Rot. wenn el. im Zustand q

- Gesucht: Gl. für Wellenfunktion $F_q(\vec{R})$

$$\text{Da } \hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_N$$

$$\Rightarrow (\hat{T}_N + \hat{H}_e) \sum_q F_q(\vec{R}) \phi_q(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \sum_q F_q(\vec{R}) \phi_q(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

von links mit $\langle \phi_s |$

→

$$\sum_q \langle \phi_s | \hat{T}_N + \hat{H}_e - E | \phi_q \rangle F_q(\vec{R}) = 0$$

(IV4)

(wobei natürlich

$$\langle \phi_s | \hat{T}_N + \hat{H}_e - E | \phi_q \rangle$$

$$= \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \phi_s^*(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) (\hat{T}_N + \hat{H}_e - E) \times \phi_q(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (IV)$$

- Da $\hat{H}_e | \phi_q \rangle = E_q(R) | \phi_q \rangle$

⇒

$$0 = \sum_q \langle \phi_s | \hat{T}_N | \phi_q \rangle F_q(\vec{R}) + (E_s(R) - E) F_s(\vec{R}) \quad (V5)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{N(N-1)}{\hbar^2 R^2} \right)$$

Ableitungen wirken auf $\phi_q(\vec{R}; \dots)$
und $F_q(\vec{R})$

- Gl. (V5) noch exakt; jetzt Born-Oppenheimer (BO)

Kernbewegung langsam im Vgl. zu Elektronen, Terme $\partial \phi_q / \partial R$ gegenüber $\partial F_q / \partial R$ werden vernachlässigt und nur der Diagonalkern $\langle \phi_s | \hat{N} | \phi_s \rangle$ mitgenommen

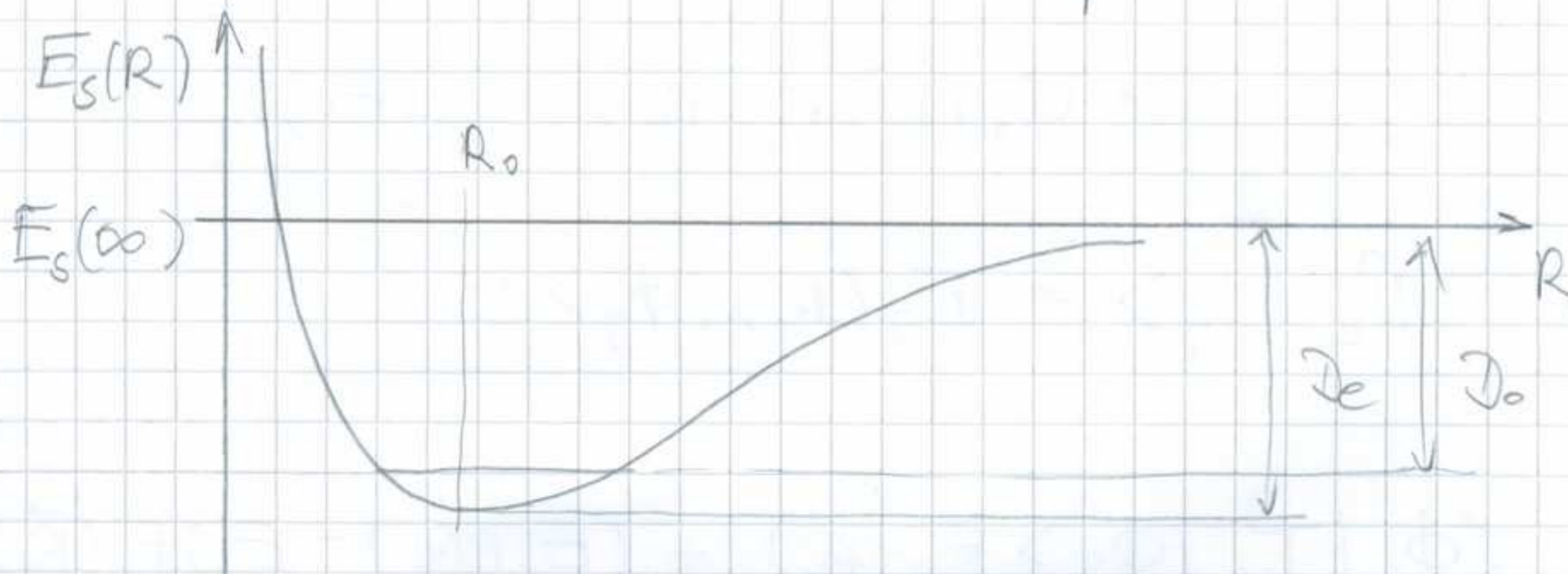
$$\Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\langle \phi_s | \hat{N} | \phi_s \rangle}{2\mu R^2} + E_s(R) - E \right) F_s(\vec{R}) = 0 \quad (V6)$$

BO-Rechnung:

1. Berechnung der Schrödinger-Gl. (IV2) für alle \vec{R} von Interesse

$$\rightarrow E_S(R), \psi_S(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

2. Berechnung (NB), wonach $E_S(R)$ die Rolle eines Potentials spielt



$\rightarrow E_S(\infty)$: zwei isolierte Atome, aus denen das Molekül zusammengesetzt ist

\rightarrow Für $R \rightarrow 0$ dominiert Kernabstoßung

$$\frac{Z_A Z_B e^2}{R}$$

\rightarrow dazwischen: Minimum \rightarrow Gleichgewichtsabstand; kein Minimum \rightarrow keine Bindung

$\rightarrow D_e$: Dissoziationsenergie

\rightarrow chemische Dissoziationsenergie D_0