

Gesamt wf. des Moleküls

$$\Psi_{\underline{s}} = F_s(\vec{R}) \phi_s(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Für isoliertes Molekül \hat{H} invariant unter
Raumdrrehungen

$$\Rightarrow \hat{L}^2 \Psi_{\underline{s}} = K(K+1) \hbar^2 \Psi_{\underline{s}} \quad (\text{IV } 32)$$

Rotationsquantenzahl $K = 0, 1, \dots$

$$K_z \Psi_{\underline{s}} = M_K \hbar \Psi_{\underline{s}} \quad -K \leq M_K \leq +K. \quad (\text{IV } 33)$$

Außerdem wissen wir bereits (IV 12)

$$\hat{L}_z \phi_s = M_L \hbar \phi_s = \pm \Lambda \hbar \phi_s.$$

Da \hat{L}_z nur auf Elektronenkoord. wirkt:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \Psi_{\underline{s}} &= M_L \hbar \Psi_{\underline{s}} = \pm \Lambda \hbar \Psi_{\underline{s}} \\ &= F_s(\vec{R}) \hat{L}_z \phi_s. \end{aligned} \quad (\text{IV } 34)$$

Wegen (*) $\hat{K}_z = \hat{L}_z$ muß die Gesamt wf. $\Psi_{\underline{s}}$
auch Eigenfunktion zu \hat{K}_z mit Eigenwert
 $\pm \Lambda \hbar$ sein.

Da $|\vec{K}|$ in jedem Koord.-system größer gleich
jeder seiner Komponenten sein muß:

$$\begin{aligned} |\vec{K}| \geq K_z &\Rightarrow K \geq \Lambda \\ \Rightarrow K &= \Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \dots \end{aligned} \quad (\text{IV } 35)$$

Mit $\hat{N} = \hat{K} - \hat{L}$ folgt nun also

146

$$\frac{1}{2\mu R^2} \langle \phi_s | \hat{N}^2 | \phi_s \rangle F_s(\vec{R})$$

$$= \frac{1}{2\mu R^2} \langle \phi_s | \hat{K}^2 + \hat{L}^2 - 2\hat{K} \cdot \hat{L} | \phi_s \rangle F_s(\vec{R})$$

$$[\hat{K}, \hat{L}] = 0$$

$$= \frac{1}{2\mu R^2} \langle \phi_s | K(K+1)\hbar^2 + \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$- 2\hat{K}_z \hat{L}_z - 2\hat{K}_y \hat{L}_y - 2\hat{K}_x \hat{L}_x | \phi_s \rangle F_s(\vec{R})$$

$$= \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (K(K+1) - \Lambda^2) F_s(\vec{R})$$

$$+ \frac{1}{2\mu R^2} \langle \phi_s | \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - 2\hat{K}_y \hat{L}_y - 2\hat{K}_x \hat{L}_x | \phi_s \rangle F_s(\vec{R})$$

verschwindet
(→ Übung)

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{K(K+1)}{R^2} \right] F_s(\vec{R})$$

$$+ (E'_s(R) - E) F_s(\vec{R}) = 0 \quad (\text{IV 36})$$

$$\text{mit } E'_s(R) = E_s(R) - \frac{\Lambda^2 \hbar^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2\mu R^2} \langle \phi_s | \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 | \phi_s \rangle \quad (\text{IV 37})$$

klein im Vgl.
zu $E_s(R)$,
da $\mu \gg m$

Im Folgenden $E_s'(R) \approx E_s(R)$

- Kernwellenfunktion kann geschrieben werden als

$$F_s(\vec{R}) = \frac{1}{R} \underbrace{\hat{F}_{v,k}^s(R)}_{\substack{\text{Vibr.} \\ \text{Rotationszustände} \\ \text{für vorgeg. elektr.} \\ \text{Zustand } s}} \underbrace{\hat{\mathcal{Y}}_{k,m_k}(\Theta, \phi)}_{\substack{\text{el.} \\ \text{Rot.} \\ \text{Eigenwert.} \\ \text{für } \hat{K}^2, \hat{K}_z \\ \text{bei vorgeg.} \\ \Lambda}}$$

- Für Σ -Zustände ($\Lambda=0$) $\hat{K} = \hat{N}$ und

$${}^0\hat{\mathcal{Y}}_{k,m_k}(\Theta, \phi) = Y_{k,m_k}(\Theta, \phi).$$

→ Es verbleibt nur Schrödingergl für $\hat{F}_{v,k}^s$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{k(k+1)}{R^2} \right) + E_s(R) - E_{s,v,k} \right] \hat{F}_{v,k}^s(R) = 0. \quad (N37)$$

- kann man numerisch für Randbed. $\hat{F}_{v,k}^s(0) = 0$ lösen.

- Analytisch: Entwicklung um R_0 :

$$E_s(R) = E_s(R_0) + (R-R_0) \underbrace{\frac{dE_s}{dR}}_{=0} \Big|_{R=R_0} + \frac{1}{2} (R-R_0)^2 \frac{d^2 E_s}{dR^2} \Big|_{R=R_0} + \dots$$

$$\rightarrow E_s(R) \approx E_s(R_0) + \frac{1}{2} k_s (R - R_0)^2$$

$$\uparrow$$

$$\left. \frac{d^2 E_s}{dR^2} \right|_{R=R_0}$$

→ harm. Oszillatör

- Ersetzen wir außerdem R durch R_0 im Term

$$\sim \frac{k(k+1)}{R^2}, \quad \left(\begin{array}{l} \text{wenn wir dies besser machen} \\ \rightarrow \text{Kopplung von Rotation an} \\ \text{Vibration (Zentrifugalkorr.)} \end{array} \right)$$

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} k(k+1) = \frac{\hbar^2}{2I_0} k(k+1)$$

$$=: B k(k+1) \quad k = \Lambda, \Lambda+1, \dots$$

(IV38)

$I_0 = \mu R_0^2$ Trägheitsmoment

B Rotationskonstante

(hängen beide (über R_0) vom d. Zustand s ab)

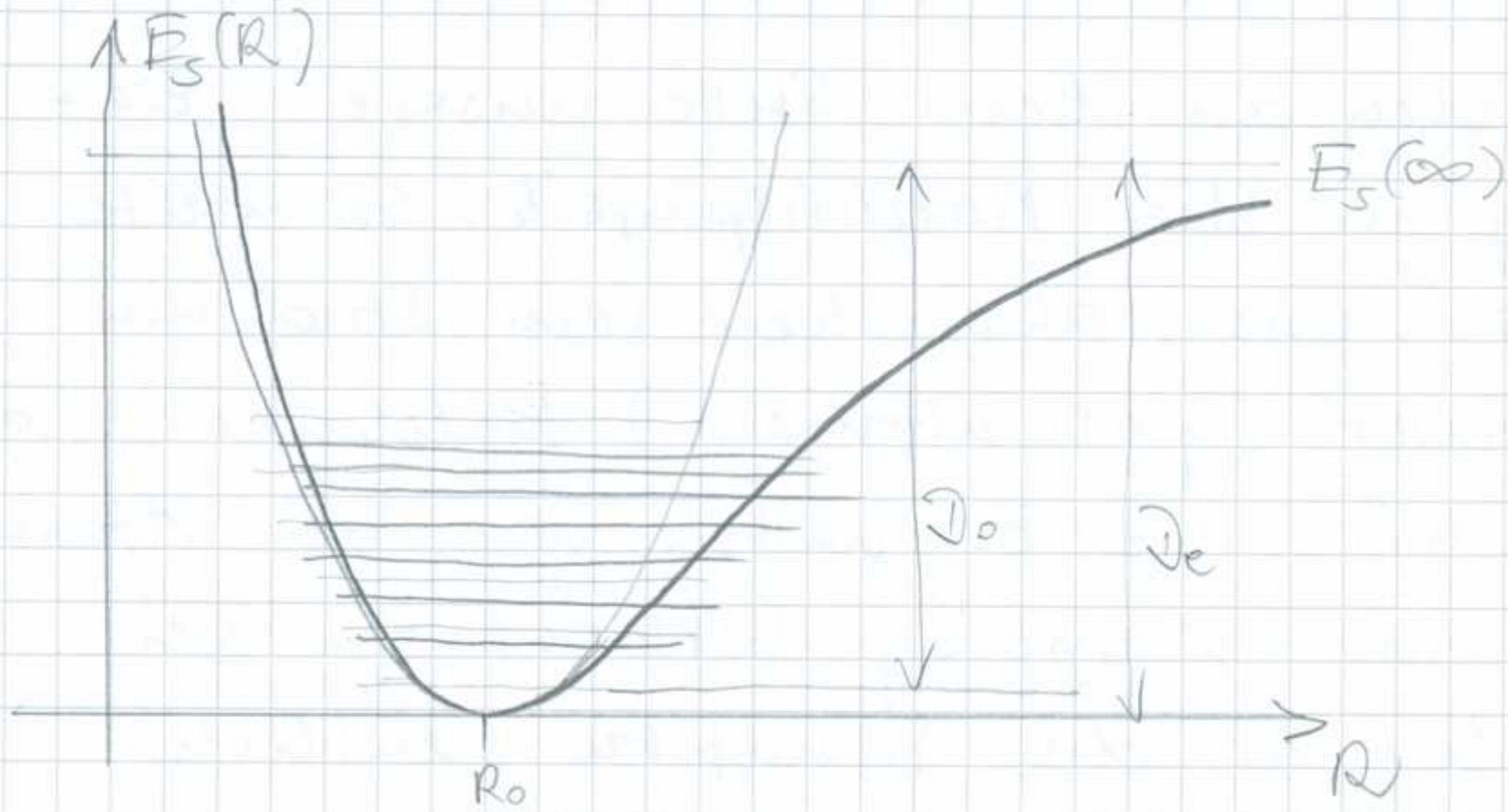
$$\Rightarrow E_{s,v,k} = E_s(R_0) + E_v + E_r \quad \begin{array}{l} \swarrow \text{el.} \\ \swarrow \text{Vibr.} \\ \swarrow \text{Rot.} \end{array} \quad \text{(IV39)}$$

E_v Eigenwert der Gl.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2} k_s (R - R_0)^2 - E_v \right) \psi_v = 0 \quad \text{(IV40)}$$

$$\Rightarrow E_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad \omega_0^2 = \frac{k_s}{\mu}$$

- Die Näherung durch einen harm. Oszillatör ist nur für kleine $|R - R_0|$ gut



Besser: Morse-Potential

$$E_s(R) = E_s(\infty) + V_H(R)$$

$$V_H(R) = D_e \left(e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right) \quad (IV41)$$

Minimum bei R_0 ; $V(R_0) = -D_e$

Für H_2 :

$$R_0 = 0.742 \text{ \AA}$$

$$D_e = 4.75 \text{ eV}$$

$$\alpha R_0 = 1.44$$

α hängt mit der Kraftkonstanten k_s und D_e zusammen (\rightarrow Übung).

- Näherungsformeln für niedrigsten Anharmonizitätskonstanten
in Potential $D_e + V_H(R)$

$$E_v = \hbar \omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \beta \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

mit der Anharmonizitätskonstanten

$$\beta \omega_0 = \frac{\hbar \omega_0^2}{4 D_e}$$

- Wir beenden an dieser Stelle unsere Einführung in die Molekülphysik. Es sollte klar sein, was, abgesehen vom Studium komplexerer (polyatomarer) Moleküle, noch zu tun wäre. Z.B. hatten wir bei Atomen Spin-Bahn-Kopplung betrachtet. Bei Molekülen ist die Situation deutlich komplexer, denn

$$\hat{J} = \hat{K} + \hat{S} = \hat{L} + \hat{N} + \hat{S},$$

d.h. es koppeln Elektronenbahndrehimpuls, elekt. Spin und der Bahndrehimpuls bzgl. des internukl. Abstands \hat{N} (bei homonukl., diat. Molek.). Bei Atomen hatten wir LS- oder JJ-Kopplung betrachtet; bei Molekülen unterscheidet man „ Hund's cases“.

Mehr dazu in Spezialvorlesungen
(→ Kühn, Lochbrunner).

Raum variabler Fermionenzahl

- bisher: Teilchenzahl N fest
- nun: " offen
- größerer Raum

→ Physikalische Prozesse können dann durch Erzeugung und Vernichtung von Teilchen (Quanten) dargestellt werden (vgl. harmon. Oszillator in Besetzungszahldarstellung)

- Raum \mathcal{U}_0 : kein Teilchen, Zustand $|0\rangle$
- + Raum \mathcal{U}_1 : ein Teilchen, Zustände $|k\rangle$

$$\Rightarrow |\Phi\rangle = |0\rangle\langle 0|\Phi\rangle + \sum_k |k\rangle\langle k|\Phi\rangle$$

$|\langle 0|\Phi\rangle|^2$: Wahrsch., dass kein Teilchen

$|\langle k|\Phi\rangle|^2$: vorhanden, " ein "

im Zustand $|k\rangle$ vorliegt

- für mehr als zwei Teilchen: Bosonen oder Fermionen.

Wir betrachten hier Fermionen.

$$|\Phi^-\rangle = |0\rangle\langle 0|\Phi^-\rangle + \sum_k |k\rangle\langle k|\Phi^-\rangle \quad (VI)$$

$$+ \sum_{k_1} \sum_{k_1 < k_2} |k_1, k_2\rangle\langle k_1, k_2|\Phi^-\rangle$$

$$+ \sum_{k_1} \sum_{k_1 < k_2} \sum_{k_2 < k_3} |k_1, k_2, k_3\rangle\langle k_1, k_2, k_3|\Phi^-\rangle + \dots$$

- Skalarprodukte von Zuständen aus Räumen verschiedener Teilchenzahl verschwinden:

$$\langle k'_1 \dots k'_{N'} | k_1 \dots k_N \rangle = 0 \quad \text{für } N \neq N' \quad (V2)$$

- Basisvektoren in einem Unterraum mit festem N normiert

Erzeugungs- u. Vernichtungsoperatoren

- Operatoren die von \mathcal{U}_N nach $\mathcal{U}_{N \pm 1}$ führen:

$$\begin{aligned} |k\rangle &= \hat{a}_k^+ |0\rangle \\ |kk_1\rangle &= \hat{a}_k^+ |k_1\rangle = \hat{a}_k^+ \hat{a}_{k_1}^+ |0\rangle \end{aligned} \quad (V3)$$

$$|kk_1 \dots k_N\rangle = \hat{a}_k^+ |k_1 \dots k_N\rangle$$

\hat{a}_k^+ ist Erzeugungsoperator.

$$- \text{Da } |kk'\rangle = -|k'k\rangle$$

$$\Rightarrow \hat{a}_k^+ \hat{a}_{k'}^+ = -\hat{a}_{k'}^+ \hat{a}_k^+ \quad (V4)$$

$$\Rightarrow \hat{a}_k^+ \hat{a}_k^+ = 0 \quad (\text{Pauli-Prinzip})$$

$$- \text{Was ist } \hat{a}_k = (\hat{a}_k^+)^+ ?$$

Betrachte

$$\hat{1} = |0\rangle\langle 0| + \sum_{k_1} |k_1\rangle\langle k_1| + \sum_{k_1, k_2} |k_1 k_2\rangle\langle k_1 k_2| + \dots \quad (V5)$$

- Wende \hat{a}_k^+ an:

$$\begin{aligned}\hat{a}_k^+ &= |k\rangle\langle 0| + \sum_{k_1} |k, k_1\rangle\langle k_1| \\ &+ \sum_{k_1 < k_2} |k, k_1, k_2\rangle\langle k_1, k_2| + \dots\end{aligned}\quad (V6)$$

- Adjungiert:

$$\begin{aligned}\hat{a}_k &= |0\rangle\langle k| + \sum_{k_1} |k_1\rangle\langle k, k_1| \\ &+ \sum_{k_1 < k_2} |k_1, k_2\rangle\langle k, k_1, k_2| + \dots\end{aligned}\quad (V7)$$

$$= \hat{a}_k \hat{1}$$

$$= \hat{a}_k (|0\rangle\langle 0| + \sum_{k_1} |k_1\rangle\langle k_1| + \sum_{k_1 < k_2} |k_1, k_2\rangle\langle k_1, k_2| + \dots)\quad (V8)$$

Vgl. (V7)

\Rightarrow
(V8)

$$\hat{a}_k |0\rangle = 0\quad (V9)$$

$$\hat{a}_k \sum_{k_1} |k_1\rangle\langle k_1| = |0\rangle\langle k|$$

$$\Rightarrow \hat{a}_k |k_1\rangle = \delta_{k, k_1} |0\rangle$$

$$\hat{a}_k \sum_{k_1 < k_2} |k_1, k_2\rangle\langle k_1, k_2| = \sum_{k_1} |k_1\rangle\langle k, k_1|$$

$$\Rightarrow \hat{a}_k |k_1, k_2\rangle = \delta_{k, k_1} |k_2\rangle$$

$$- \delta_{k, k_2} |k_1\rangle$$

\rightarrow allgemein

$$\hat{a}_k |k_1 \dots k_n\rangle = \delta_{k, k_1} |k_2 \dots k_n\rangle - \delta_{k, k_2} |k_1, k_3 \dots k_n\rangle + \dots - \dots\quad (V10)$$

- \hat{a}_k heißt Vernichtungsoperator

154

Vertauschungsrelationen

- Wende $\hat{a}_k \hat{a}_{k'}^{\dagger}$ auf allg. Zustand $|k_1 \dots k_N\rangle$ an:

$$\begin{aligned}\hat{a}_k \hat{a}_{k'}^{\dagger} |k_1 \dots k_N\rangle &= \hat{a}_k |k'_1 k_1 \dots k_N\rangle \\ &= \delta_{kk'} |k_1 \dots k_N\rangle - \delta_{kk_1} |k'_1 k_2 \dots k_N\rangle \\ &\quad + \dots - \dots\end{aligned}\quad (A)$$

- Wende $\hat{a}_{k'}^{\dagger} \hat{a}_k$ an:

$$\begin{aligned}\hat{a}_{k'}^{\dagger} (\delta_{kk_1} |k_2 \dots k_N\rangle - \delta_{kk_2} |k_1 k_3 \dots k_N\rangle + \dots) \\ = \delta_{kk_1} |k'_1 k_2 \dots k_N\rangle - \delta_{kk_2} |k'_1 k_1 k_3 \dots k_N\rangle + \dots\end{aligned}\quad (B)$$

- Addition von (A) und (B)

$$\Rightarrow (\hat{a}_k \hat{a}_{k'}^{\dagger} + \hat{a}_{k'}^{\dagger} \hat{a}_k) |k_1 \dots k_N\rangle = \delta_{kk'} |k_1 \dots k_N\rangle$$

- Da jedes Zustand $|\phi\rangle$ entwickelbar in $|k_1 \dots k_N \dots\rangle$ muß allg. gelten

$$\hat{a}_k \hat{a}_{k'}^{\dagger} + \hat{a}_{k'}^{\dagger} \hat{a}_k = \delta_{kk'} \hat{1}$$

$$\Rightarrow [\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^{\dagger}]_+ = \delta_{kk'} \hat{1}, \quad (V10)$$

$$(V4) \Rightarrow [\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}]_+ = 0, \quad (V11)$$

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^{\dagger}]_+ = 0. \quad (V12)$$

↑

$$[\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$$

Anti-Kommutator