

Grundlagen der Quantenmechanik

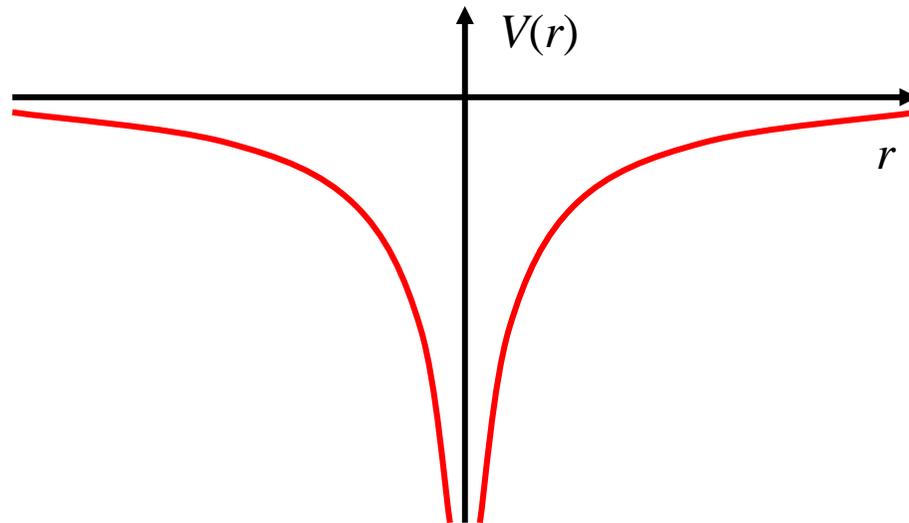
oder

Warum brauchen wir Quantenmechanik?

Die fundamentale Kraft, die Elektronen und Kerne zusammenhält:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_1 e_2}{|r|}$$

Coloumbwechselwirkung



Die Coloumbwechselwirkung erklärt prinzipiell (fast) alles in der Chemie, auch heute noch!

- Die Coloumbwechselwirkung hat die selbe r -Abhängigkeit wie die Gravitationswechselwirkung:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_1 e_2}{|r|}$$

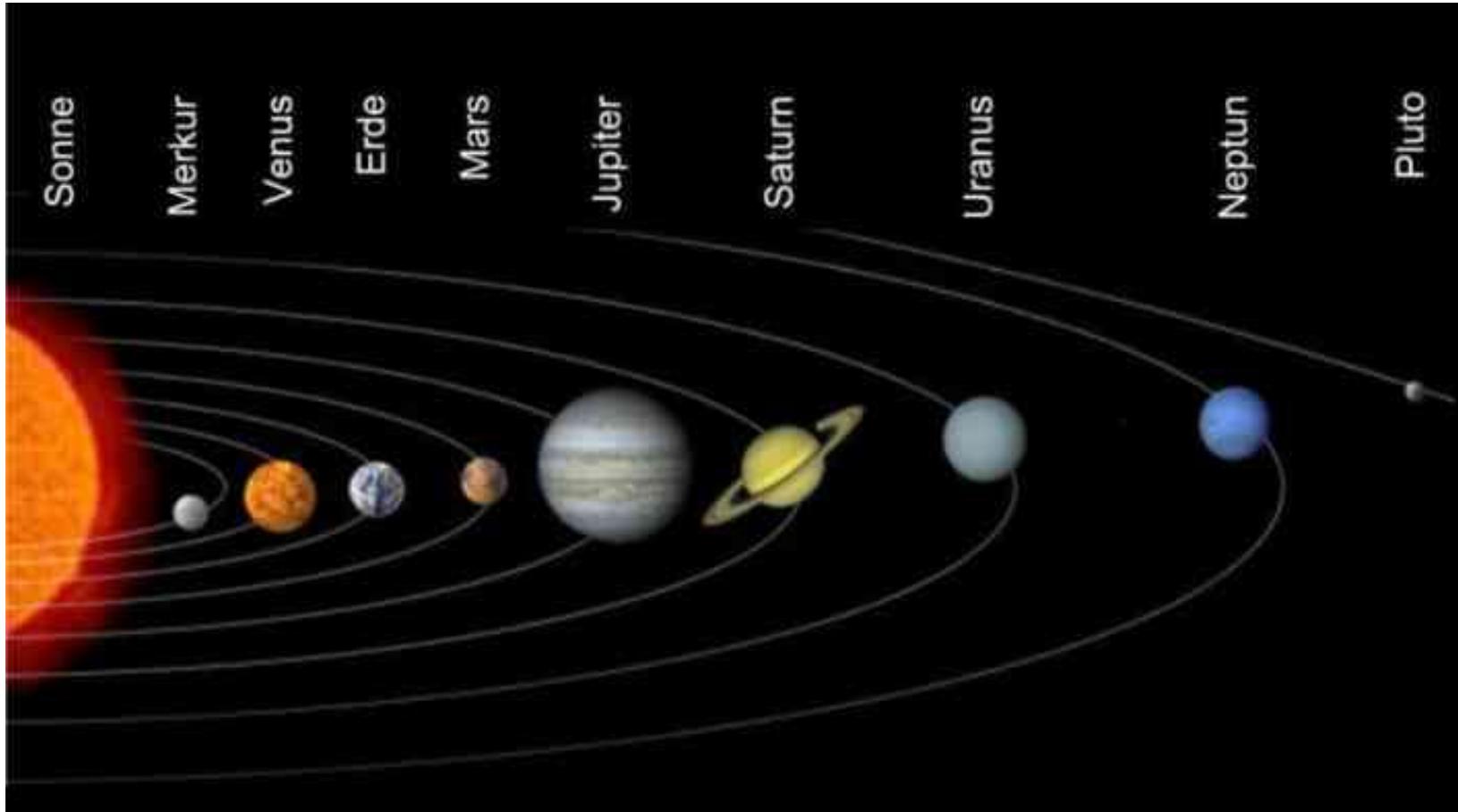
Coloumbwechselwirkung

$$V(r) = -G \frac{m_1 m_2}{|r|}$$

Gravitationswechselwirkung

- Deshalb liegt es als erste Vermutung nahe anzunehmen, dass sich Elektronen im elektrischen Feld eines Atomkerns wie Planeten im Gravitationsfeld der Sonne verhalten:

Sonnensystem



- Die Coloumbwechselwirkung hat die selbe r -Abhängigkeit wie die Gravitationswechselwirkung:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_1 e_2}{|r|}$$

Coloumbwechselwirkung

$$V(r) = -G \frac{m_1 m_2}{|r|}$$

Gravitationswechselwirkung

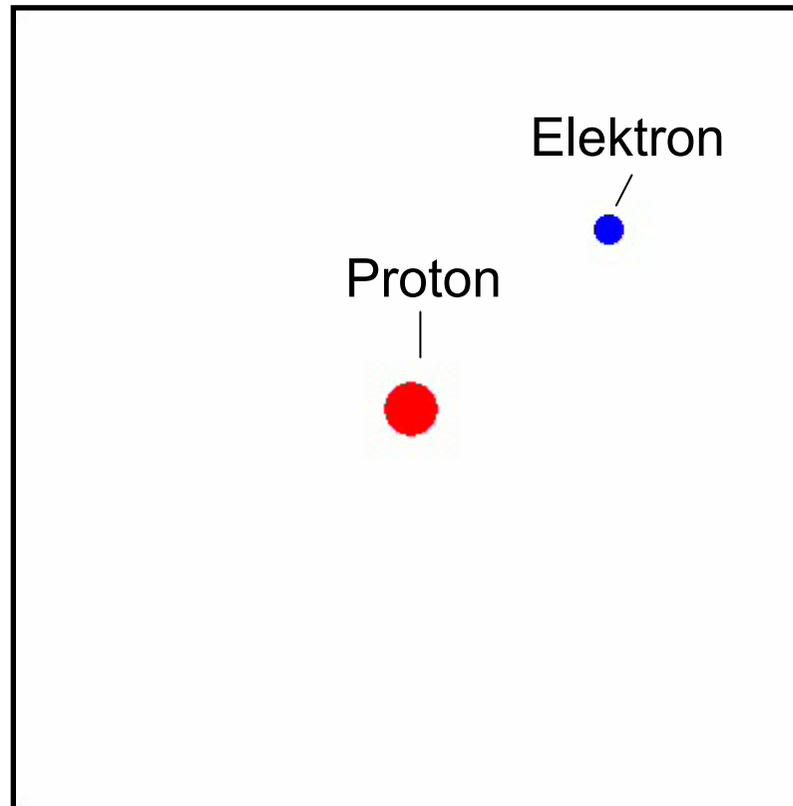
- Newton'sche Bewegungsgleichung

$$ma = F$$

oder

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = - \frac{\partial V}{\partial x}$$

- Ein hypothetisches klassisches H-Atom

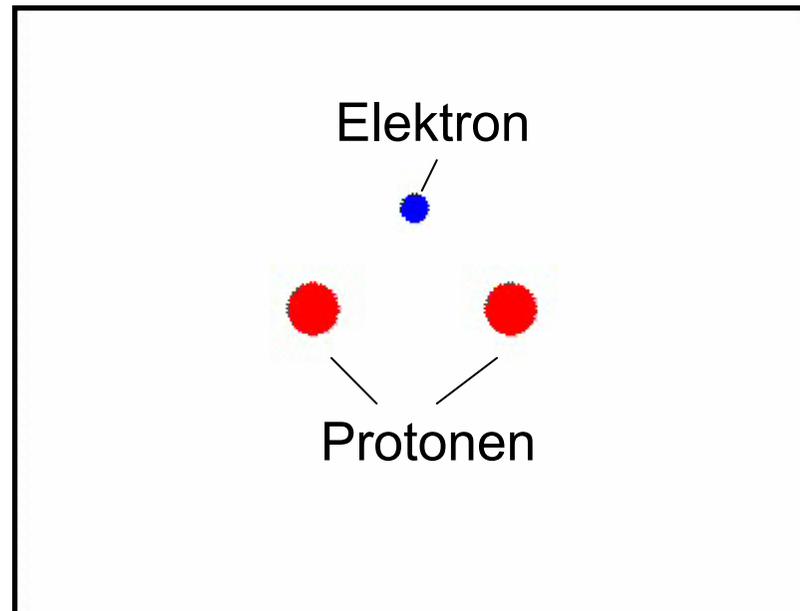


Grundlagen der Quantenmechanik

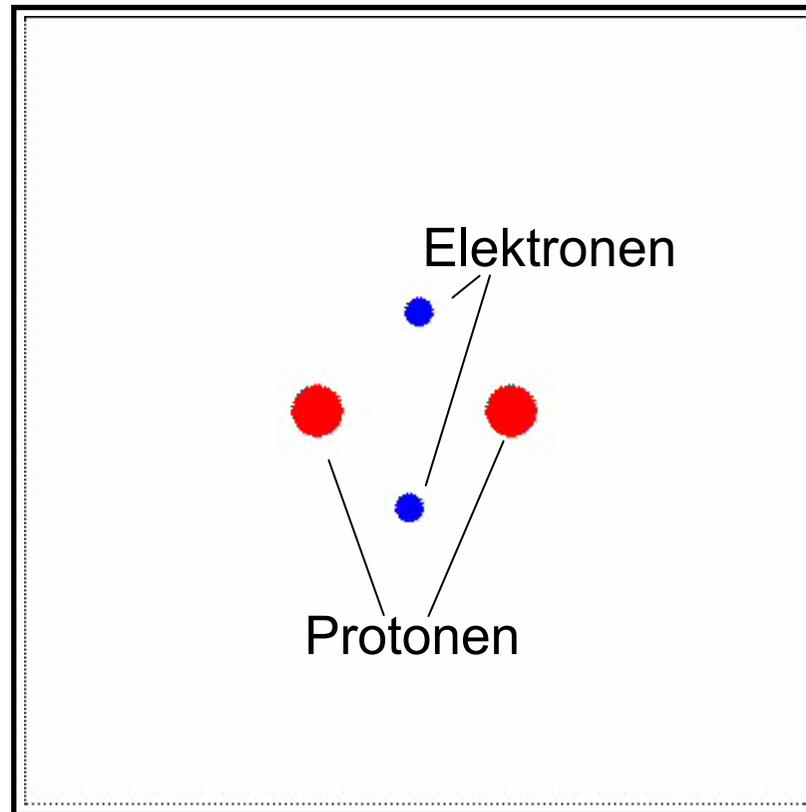
Versagen der klassischen Physik
um 1900

- **Stabilität klassischer Bahnen**
- Strahlungsverlust
- Diskrete Spektren
- Welle-Teilchen Dualismus

- Ein hypothetisches klassisches H_2^+ -Molekül



- Ein hypothetisches klassisches H_2 -Molekül

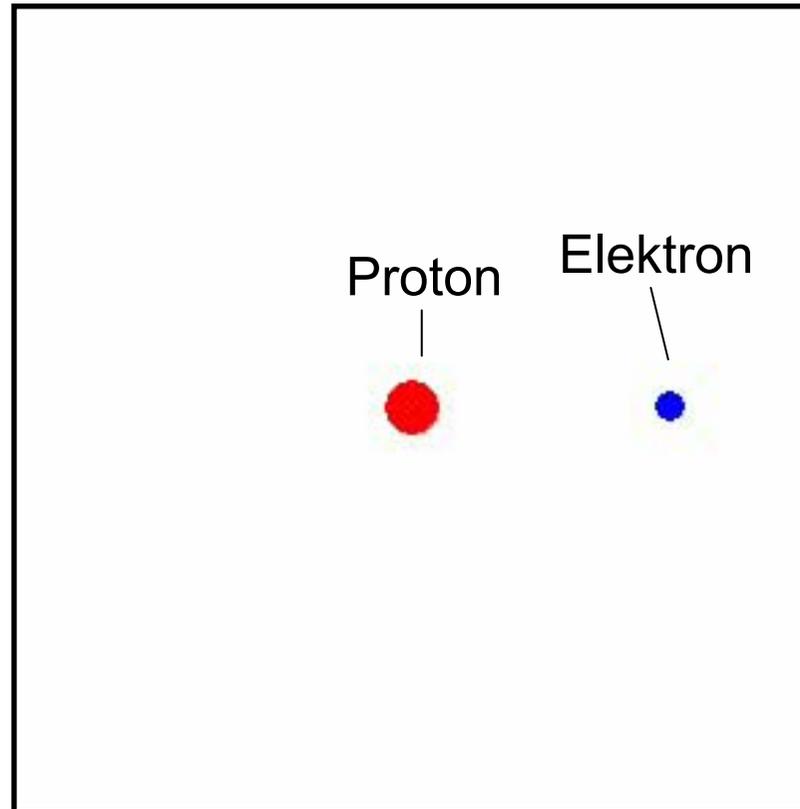


Versagen der klassischen Physik

um 1900

- Stabilität klassischer Bahnen
- **Strahlungsverlust**
- Diskrete Spektren
- Welle-Teilchen Dualismus

- Ein hypothetisches klassisches H-Atom



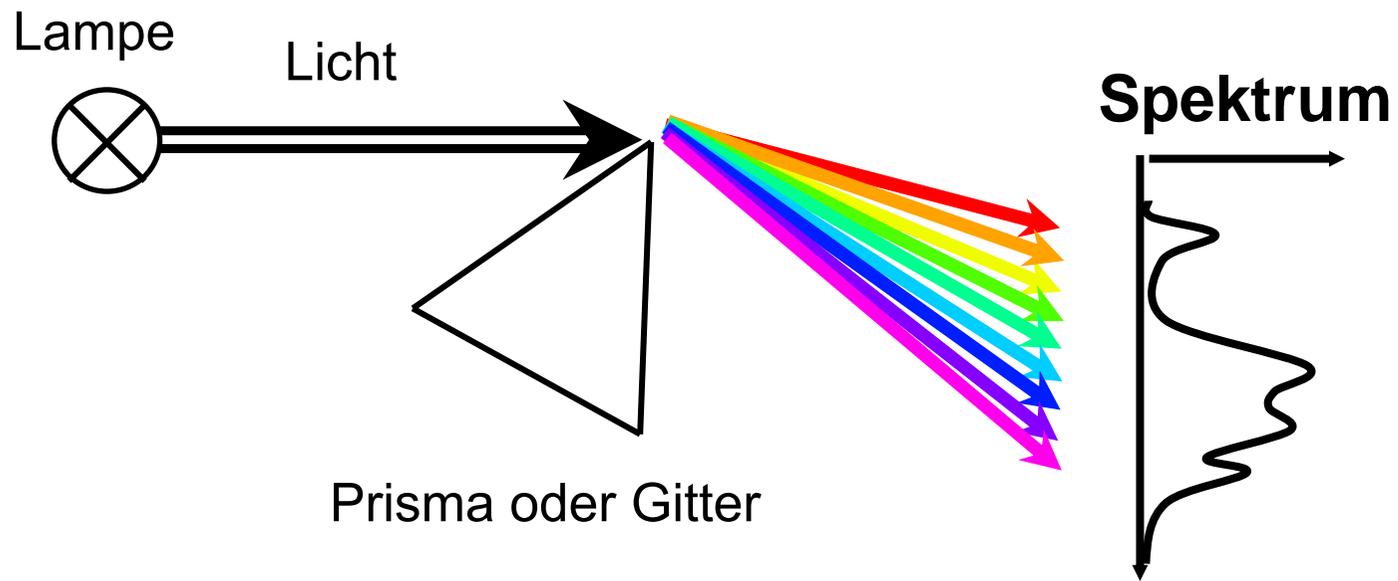
Lebensdauer: Wasserstoffatom ca. 10 ps

Versagen der klassischen Physik

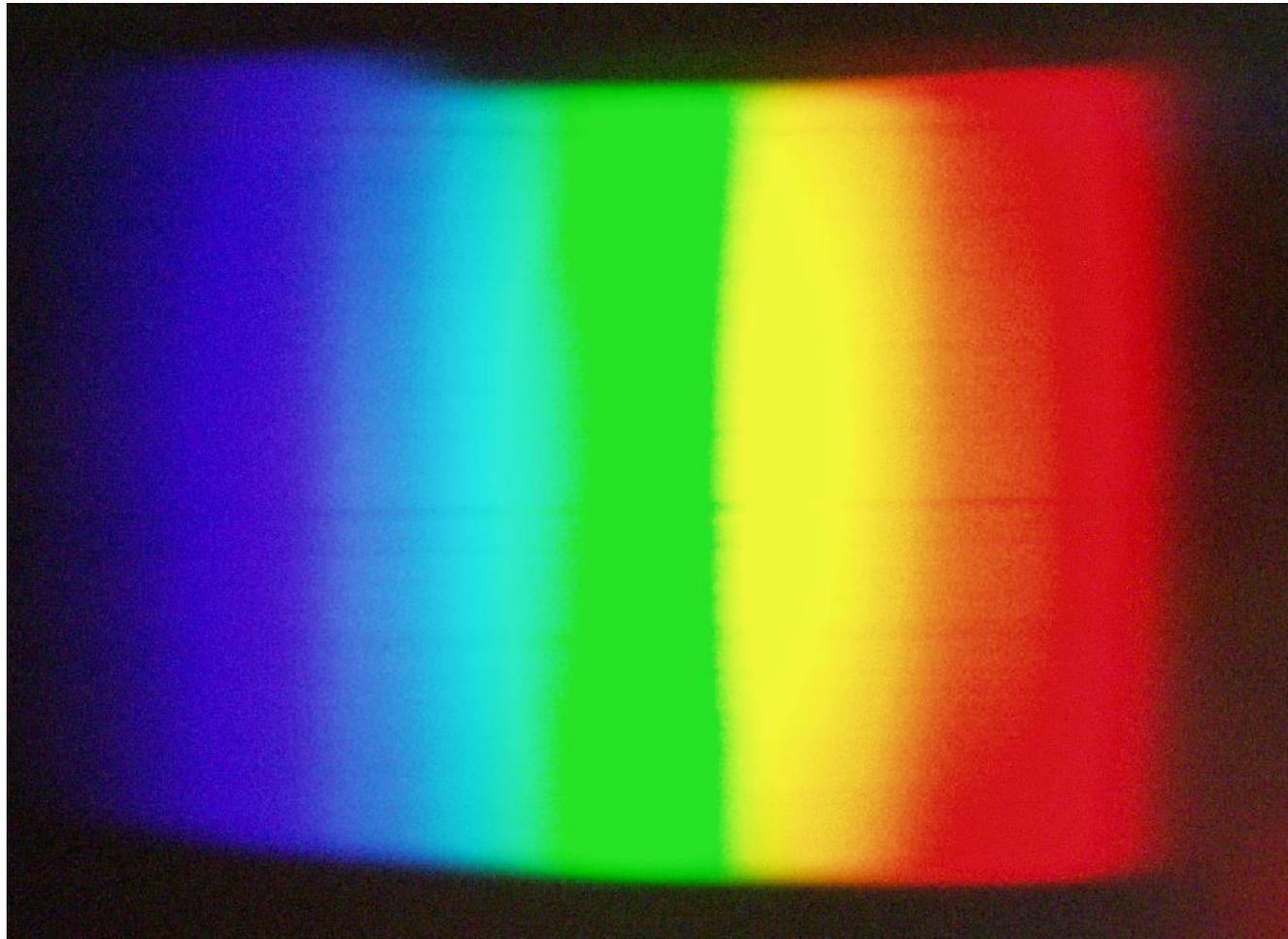
um 1900

- Stabilität klassischer Bahnen
- Strahlungsverlust
- **Diskrete Spektren**
- Welle-Teilchen Dualismus

Diskrete Spektren: Prinzip eines Spektrometers



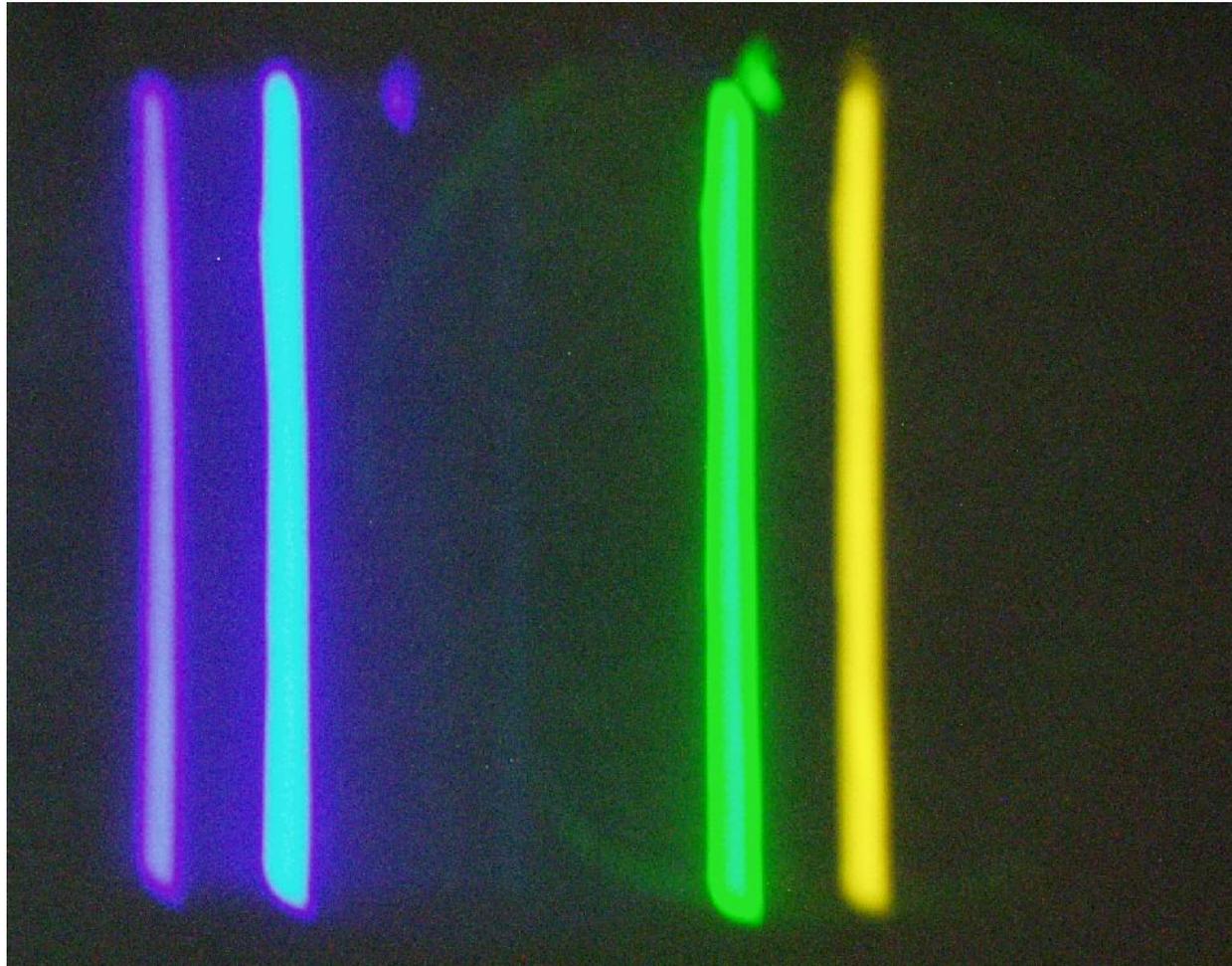
Diskrete Spektren: Spektrum einer Glühlampe



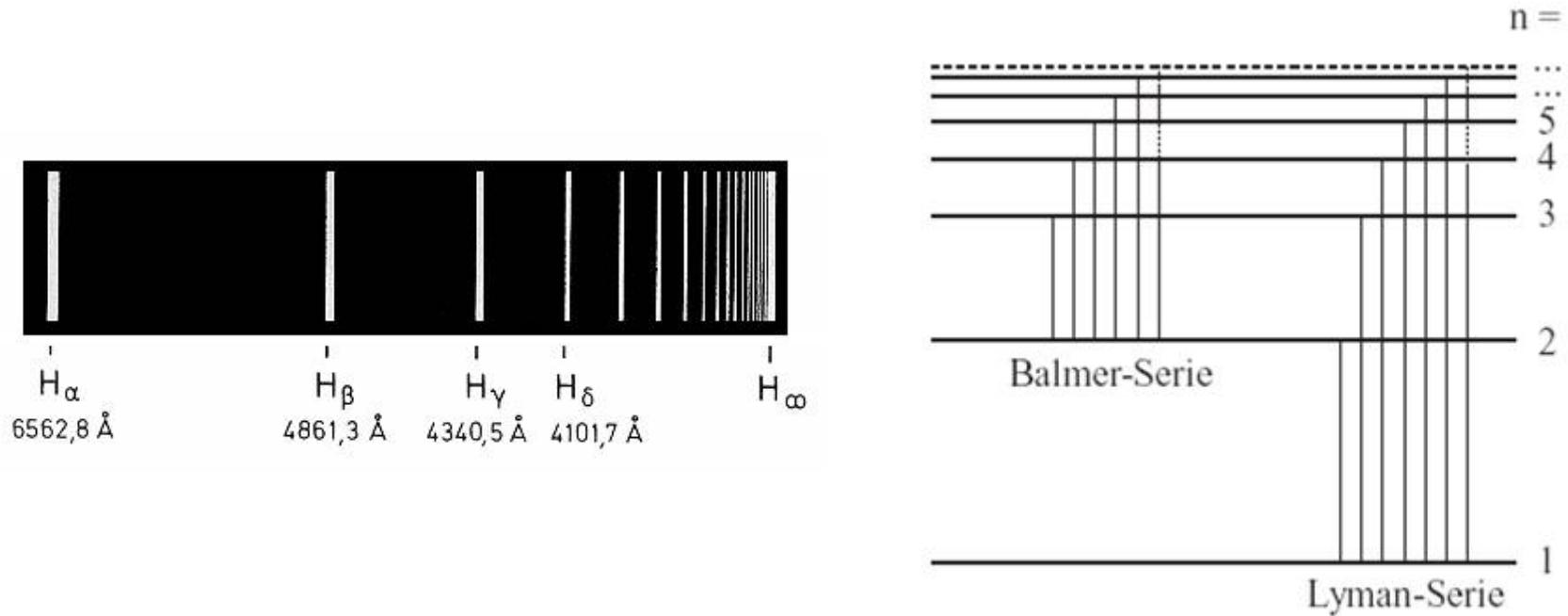
Diskrete Spektren: Spektrum einer Energiesparlampe



Diskrete Spektren: Spektrum einer Hg-Lampe



Spektren und Energieniveaus von Wasserstoff



$$\frac{1}{\lambda} = K \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Atomspektren: Erklärung

- Elektronen können sich auf Bahnen bewegen. Die Energiedifferenz zwischen den Bahnen wird in Form von Licht abgegeben, oder absorbiert:

$$hc / \lambda = h\nu = E_2 - E_1$$

- Planck'sches Wirkumsquantum: $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$
- **aber:** klassische Planetenbahnen können jede x-beliebige Energie haben; die Energien sind **nicht** gequantelt

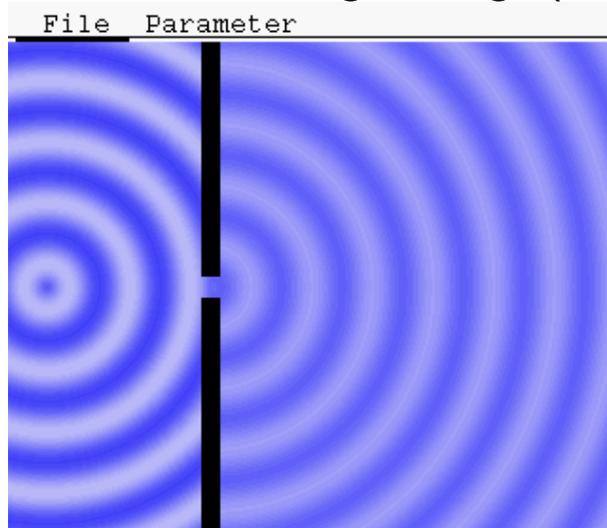
Versagen der klassischen Physik

um 1900

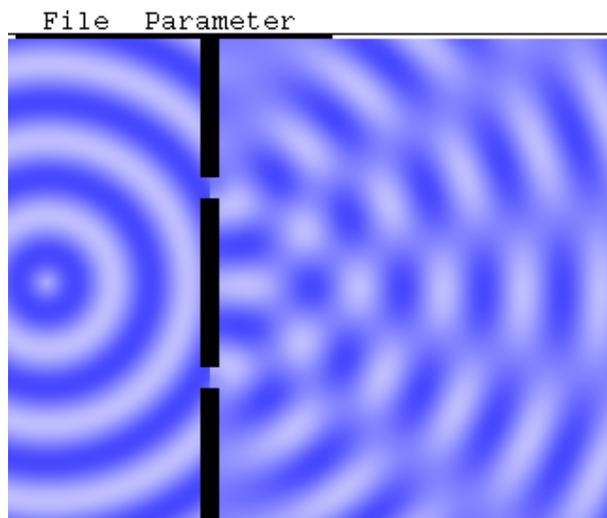
- Stabilität klassischer Bahnen
- Strahlungsverlust
- Diskrete Spektren
- Welle-Teilchen Dualismus

Wellencharakter: Beugung und Interferenz

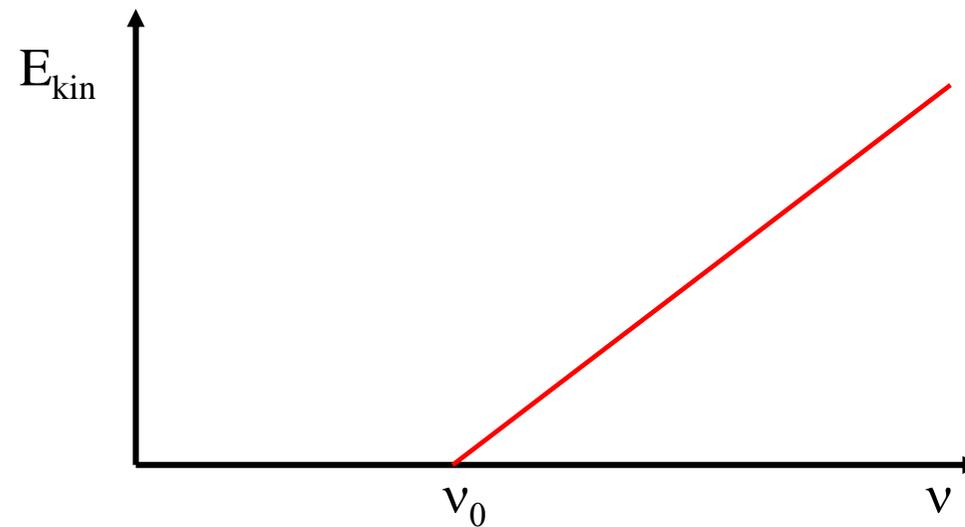
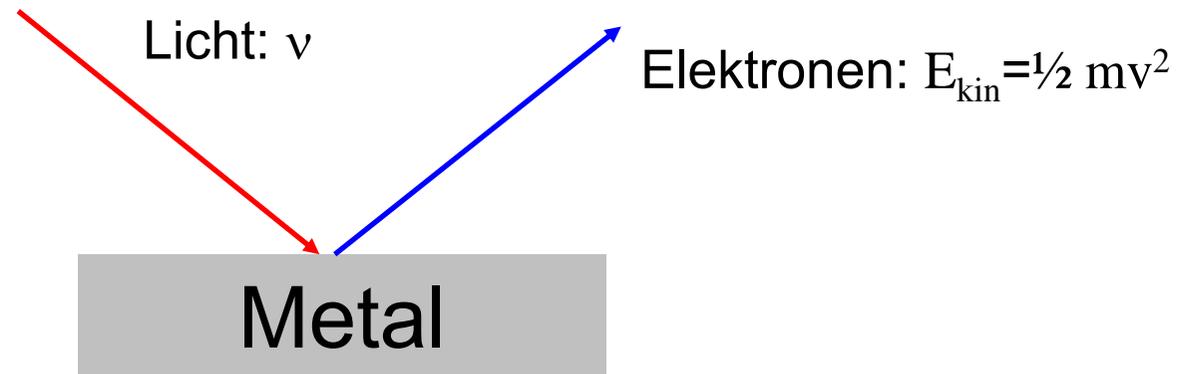
- Wellen werden gebeugt (es gibt keine beliebig scharfe Schatten)

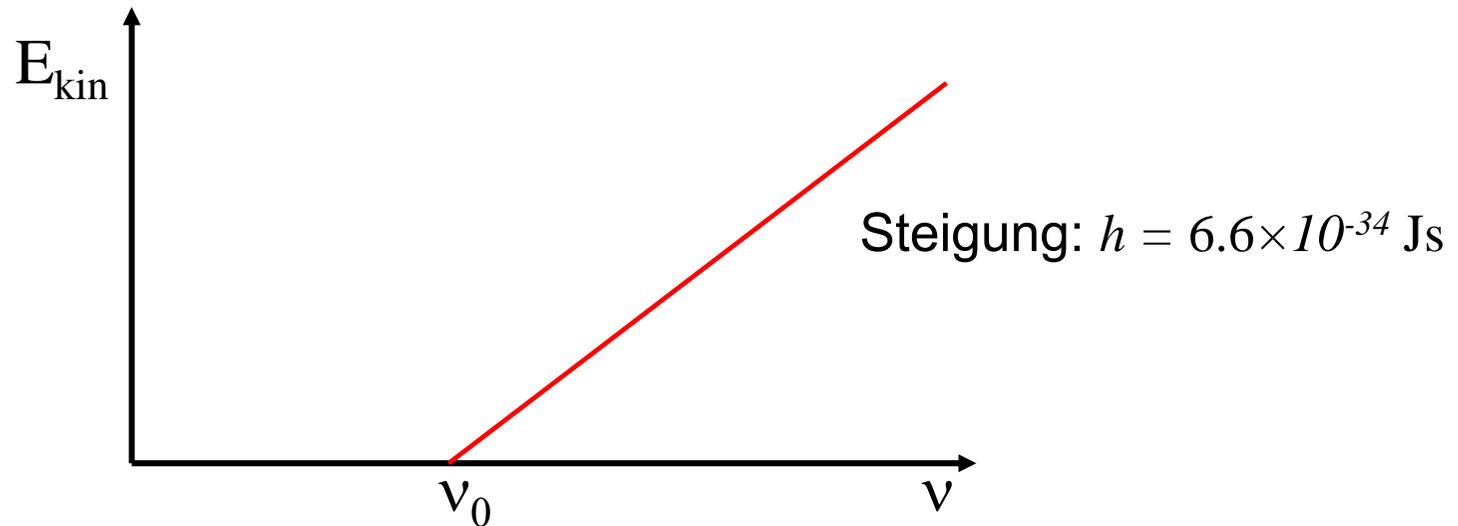


- Wellen interferieren:



Teilchencharakter: Der Photoelektrische Effekt





$$E_{kin} = h \times (\nu - \nu_0)$$

- Erhöhung der Lichtfrequenz erhöht die kinetische Energie der Elektronen
 - Erhöhung der Lichtintensität erhöht die Anzahl der Elektronen, aber nicht deren kinetische Energie
- ⇒ Licht gequantelt: Jedes Lichtquant (Photon) schlägt genau ein Elektron aus dem Metall

Welle-Teilchen Dualismus:

Welle	Teilchen
Frequenz ν	Energie $E=h\nu$
Wellenlänge λ	Impuls $p=h/\lambda$

Für Photonen (!!!):

- mit $\lambda = c / \nu$
- Lichtgeschwindigkeit: $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$
- Planck'sches Wirkumsquantum: $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$
- oft auch: $E=\hbar\omega$ mit der Kreisfrequenz: $\omega=2\pi\nu$ und $\hbar= h/2\pi$

Welle-Teilchen Dualismus:

- Auch massive Teilchen, wie Elektronen, Protonen, Neutronen, zeigen Wellen- und Teilchencharakter
- DeBroglie Beziehung:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

- Man nennt λ die DeBoglie-Wellenlänge
- Achtung: Für Teilchen mit Ruhemasse (Elektronen, Protonen) gilt **nicht** mehr:

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

gilt nur für Photonen (Licht)

Welle-Teilchen Dualismus:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

- wenn immer in einer Gleichung h oder \hbar auftaucht, ist das ein Indiz dafür, dass es sich um ein quantenmechanisches Problem handelt.
- Wegen der $1/m$ Abhängigkeit haben grosse (makroskopische) Objekte eine sehr kleine Wellenlänge \Rightarrow Wellencharakter nicht relevant.

Bohr'sches Atommodell

- Kombiniert man

$$2 \pi r = n \lambda$$

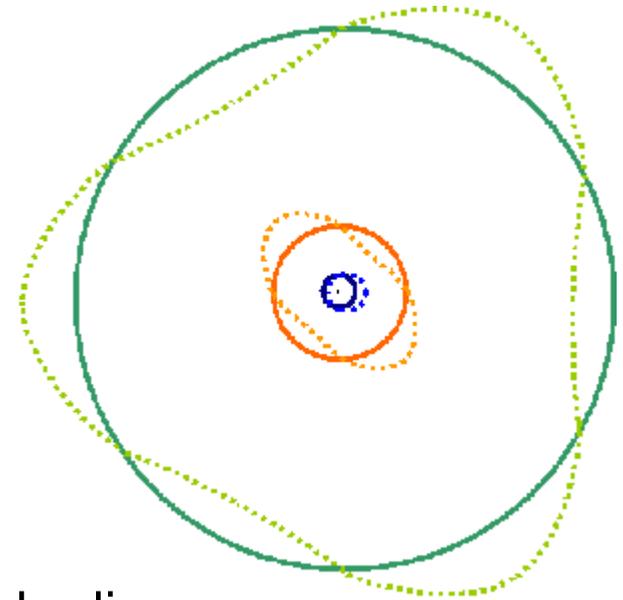
mit der DeBroglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

findet man die sog. Bohr'sche Quantisierungsbedingung

$$mvr = n\hbar$$

- Die DeBroglie-Wellenlänge ist ein ganzzahliges Vielfaches des Bahnumfangs
⇒ Wellencharakter des Elektrons (stehende Welle)



Bohr'sches Atommodell

- Zur Rettung der Vorstellung von ‚Planetenbahnen‘ schlug Bohr vor, dass die Elektronen nur auf bestimmten Bahnen um den Kern kreisen können. Als ‚Quantisierungsbedingung‘ sollte gelten, dass der Bahndrehimpuls ein ganzzahliges Vielfaches von \hbar sein.

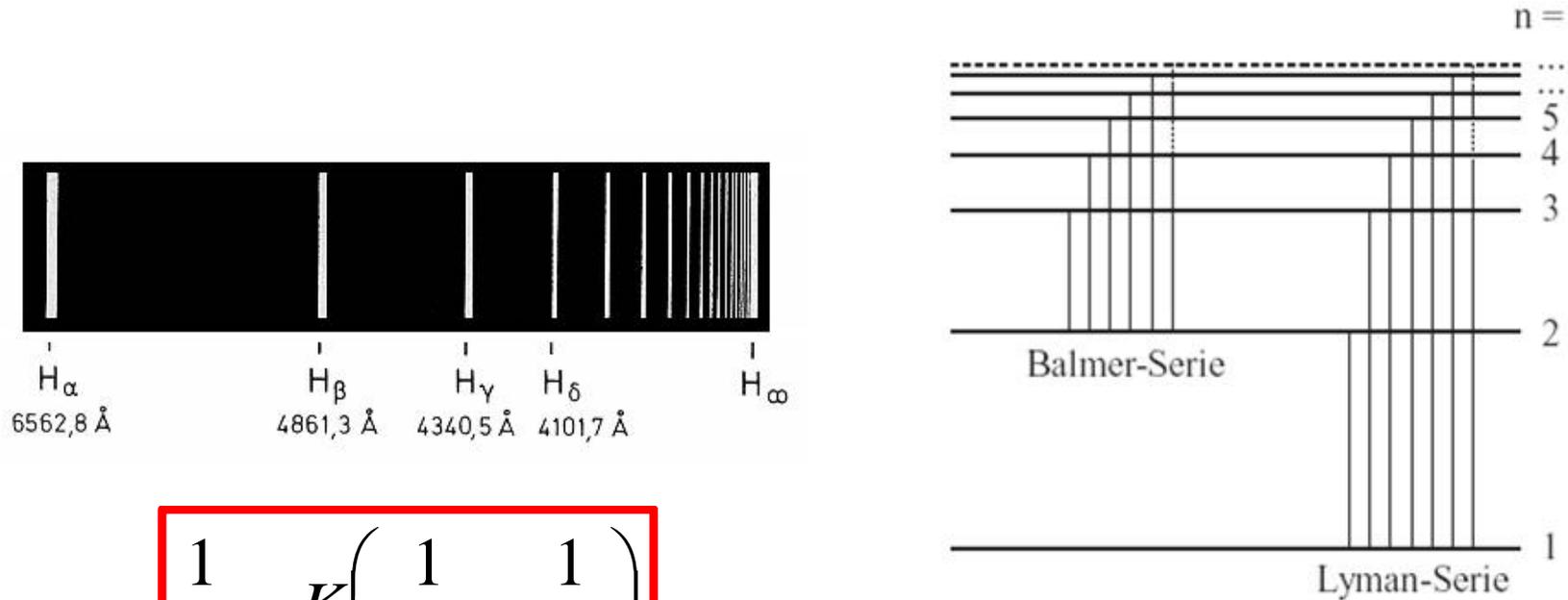
$$mvr = n\hbar$$

- Dieses Postulat führte zum Erfolg (was wohl die einzige Rechtfertigung war). Wenn man nämlich diese Bedingung mit den Bewegungsgleichungen für die ‚Planetenbahnen‘ kombiniert, erhält man für die Bahnenergien:

$$E_n = -\frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -R_H \cdot \frac{1}{n^2}$$

mit $R_H = 13.6 \text{ eV}$
Rydbergkonstante

Balmer Serie im Wasserstoff



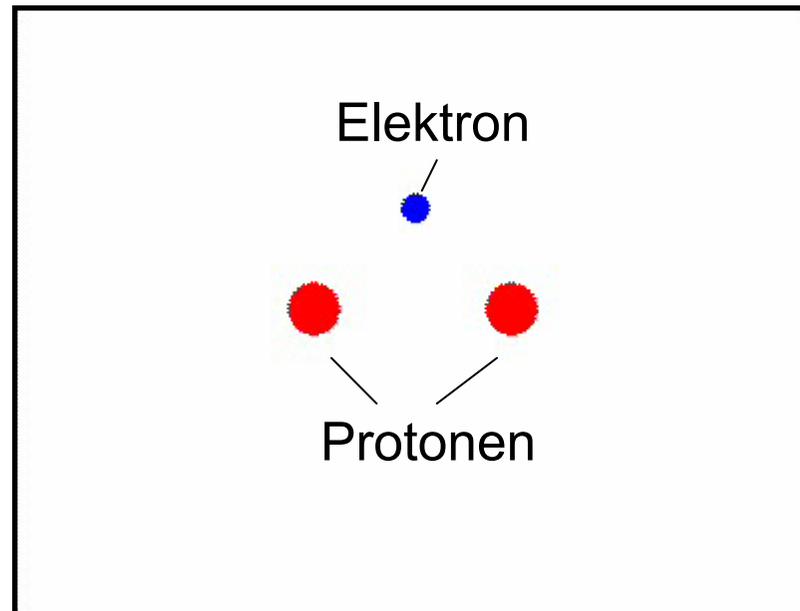
$$\frac{1}{\lambda} = K \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

- Vergleich mit dem Bohrschen Atommodell liefert:

$$hcK = 13.6eV$$

was mit der damaligen Messgenauigkeit perfekt mit dem Experiment übereinstimmte (Erfolg!)

- Aber: Theorie ist nicht (oder nur sehr schwer) auf ‚kompliziertere‘ Probleme anwendbar:



Die fundamentale Kraft, die Elektronen und Kerne zusammenhält:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_1 e_2}{|r|}$$

Die Coloumbwechselwirkung ist bis heute richtig

Aber: Das Konzept eines Teilchens, und wie es sich bewegt, ist in der mikroskopischen Welt anders, als wir es glauben zu kennen.

~~$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = - \frac{\partial V}{\partial x}$$~~

Versagen der klassischen Physik um 1900

- Stabilität klassischer Bahnen
- Strahlungsverlust
- Welle-Teilchen Dualismus
- Diskrete Spektren

**⇒ kühne Theorie der
Quantenmechanik**

Grundelemente der Quantenmechanik

Postulate der Quantenmechanik

Postulat I: Wellenfunktionen

Der Zustand eines Systems wird durch eine Funktion $\Psi(x,t)$ vollständig beschrieben. Diese Funktion heisst Wellen- oder Zustandsfunktion

- Wellenfunktionen sind die Orbitale, in denen sich die Elektronen aufhalten
- Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{x},t)$ ist im Allgemeinen eine komplexwertige Funktion
- Wellenfunktionen sind stetig und (in der Regel) stetig differenzierbar
- Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{x},t)$ ist ein rein mathematischer Konstrukt, und physikalisch nicht vollständig messbar.
- $|\Psi(\mathbf{x},t)|^2$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, physikalisch messbar \Rightarrow muss ‚quadrat-integrierbar‘ sein:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = N$$

- in der Regel normiert: $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1$

- $\Psi(\mathbf{x},t)$ und $\Psi(\mathbf{x},t) e^{i\alpha}$ haben die selbe Aufenthaltswahrscheinlichkeit

- zwei Wellenfunktionen heissen orthogonal,
wenn

$$\int \Phi^* \Psi dx = 0$$

Postulate der Quantenmechanik

Postulat II: Korrespondenzprinzip

Jeder Messgrösse, auch Observable genannt, kann ein Operator zugeordnet werden, der auf die Wellenfunktion wirkt.

- Operatoren sind linear

$$\hat{O}(\Phi + \Psi) = \hat{O}\Phi + \hat{O}\Psi$$

$$(\hat{O}_1 + \hat{O}_2)\Phi = (\hat{O}_2 + \hat{O}_1)\Phi = \hat{O}_2\Phi + \hat{O}_1\Phi$$

$$\hat{O}(c\Phi) = c\hat{O}\Phi$$

$$\hat{O}_1\hat{O}_2\Phi = \hat{O}_1(\hat{O}_2\Phi)$$

aber:

$$\hat{O}_1\hat{O}_2\Phi \neq \hat{O}_2\hat{O}_1\Phi \quad \text{Operatoren vertauschen (in der Regel) nicht}$$

- Operatoren, die messbaren Observablen entsprechen, sind hermitesch

$$\int \Phi^* \hat{O}\Psi dx = \left(\int \Psi^* \hat{O}\Phi dx \right)^* \quad \text{für alle Wellenfunktionen } \Phi, \Psi$$

Korrespondenzprinzip

	klassisch	quantenmechanisch
Ort	x	$\hat{x}\Psi \equiv x \cdot \Psi$
Impuls	p	$\hat{p}\Psi \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi$
Drehimpuls	l	$\hat{l}\Psi \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi$
Energie	E	$\hat{E}\Psi \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi$

Hamilton Operator

- der wichtigste Operator

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x).$$

oder:

$$\hat{H}\Psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \cdot \Psi(x)$$

Operator-Eigenwertgleichung

- wenn gilt

$$\hat{O}\Psi = \lambda\Psi$$

dann nennt man Ψ eine Eigenfunktion des Operators, und λ den dazugehörigen Eigenwert. Im Allgemeinen gibt es unendlich viele Eigenfunktionen und Eigenwerte.

Wichtiger Satz:

- Die Eigenwerte eines hermetischen Operators sind reellwertig
- Zwei Eigenfunktionen eines hermetischen Operators mit unterschiedlichen Eigenwerten sind untereinander orthogonal

Postulate der Quantenmechanik

Postulat III: Messprozess

(a) Wenn im Moment der Messung die Zustandsfunktion gerade einer Eigenfunktion der zu messenden Observablen entspricht, dann wird das Ergebnis der Messung mit Sicherheit der entsprechende Eigenwert sein. Hermitesche Operatoren haben reelle Eigenwerte

(b) Im Allgemeinen wird die Messung nicht mit Sicherheit zu einem bestimmten Wert führen. Jeder der möglichen Eigenwerte kann mit bestimmter Wahrscheinlichkeit erhalten werden. Der Mittelwert oder Erwartungswert des Messergebnisses ist gegeben durch (für normierte

Wellenfunktionen):
$$\langle O \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{O} \psi(x, t) dx$$

Postulate der Quantenmechanik

Postulat IV: Schrödingergleichung

Die Zeitentwicklung eines Systems mit dem Hamiltonoperator \hat{H} wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung beschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{H} \psi(x, t)$$

zeitabhängige Schrödingergleichung

Die Maxwellgleichung als Wellengleichung für Photonen

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} E(x, t) = c^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} E(x, t)$$

Die Schrödingergleichung als Wellengleichung für Teilchen (im potentialfreien Raum)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t)$$

Zeitunabhängige Schrödingergleichung

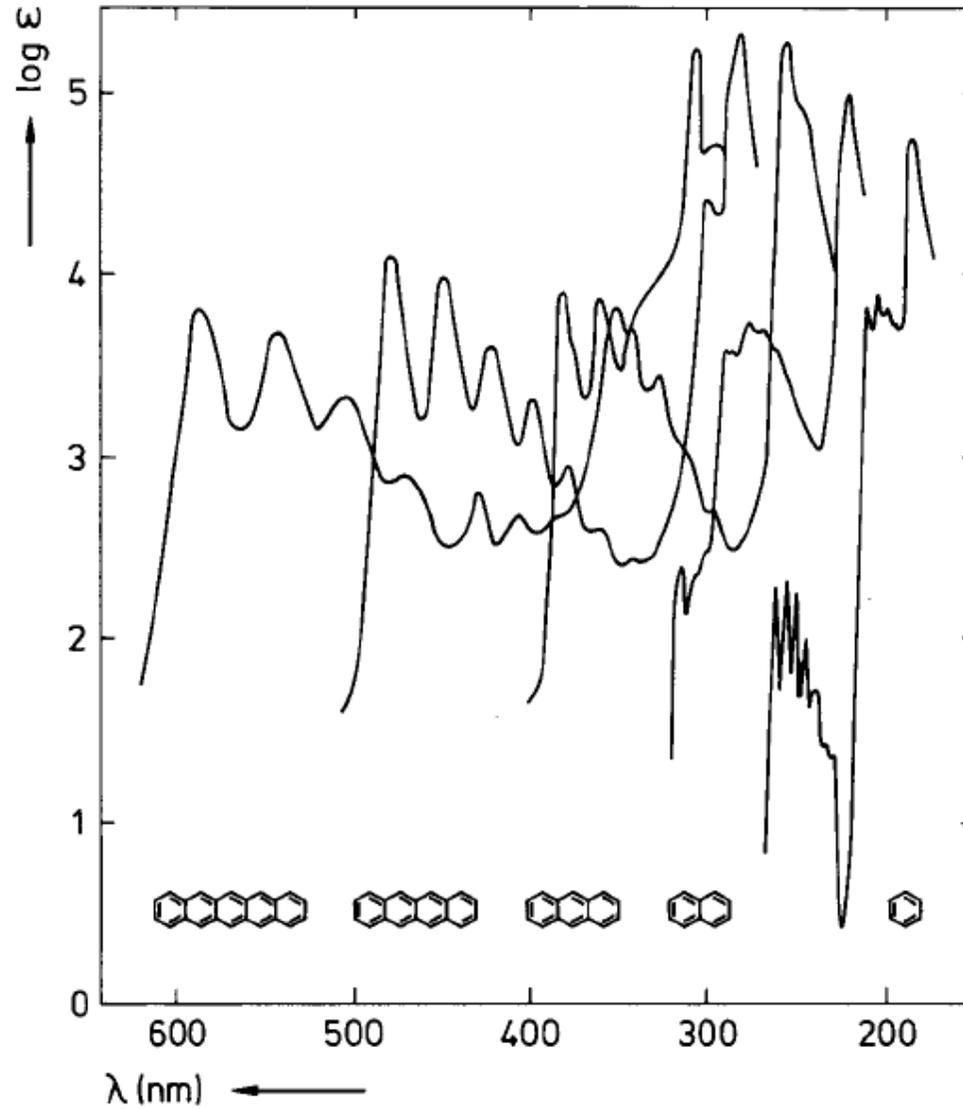
$$\hat{H} \psi (x) = E \psi (x)$$

Einfache QM Modelle

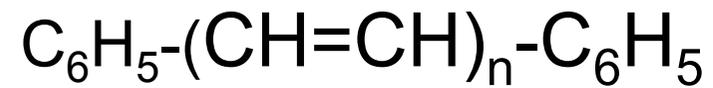
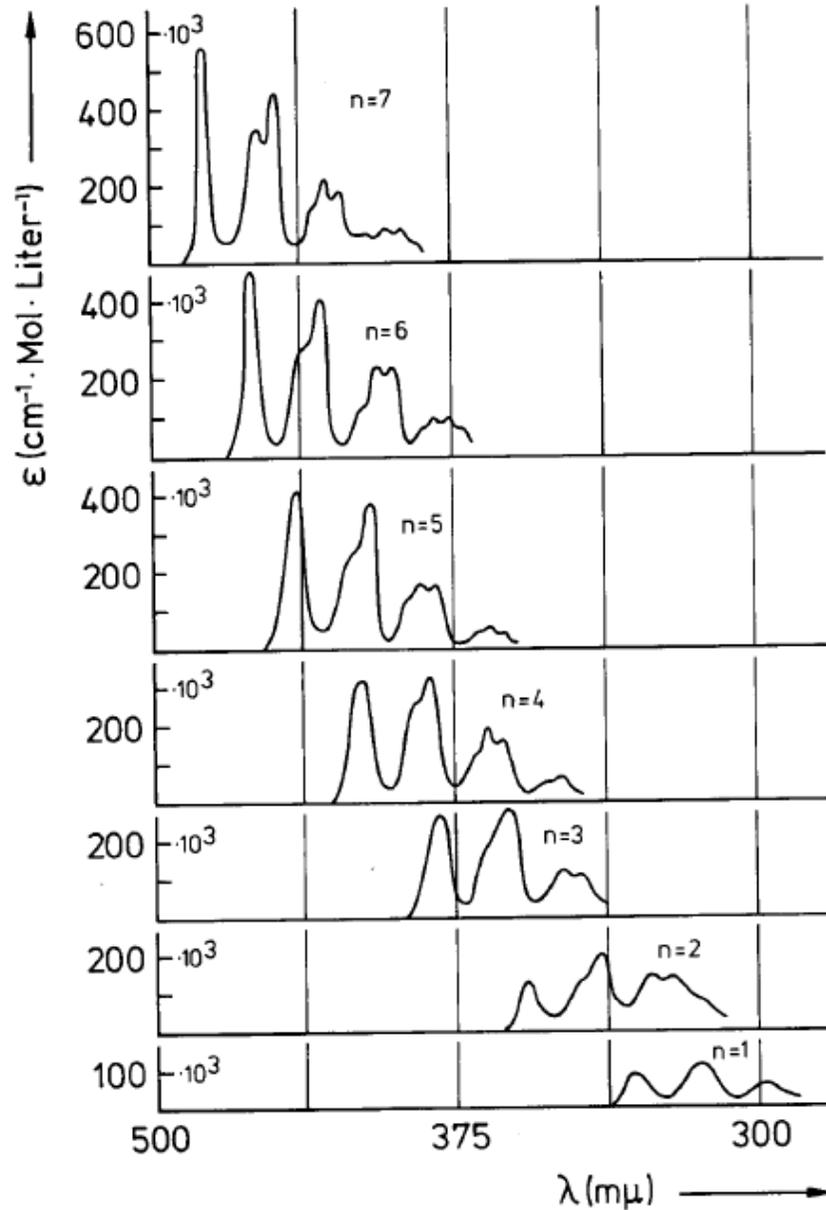
Atkins Kap. 12

Teilchen im Kasten

Absorptionsspektren: Aromaten



Absorptionsspektren: Diphenyl-Polyene



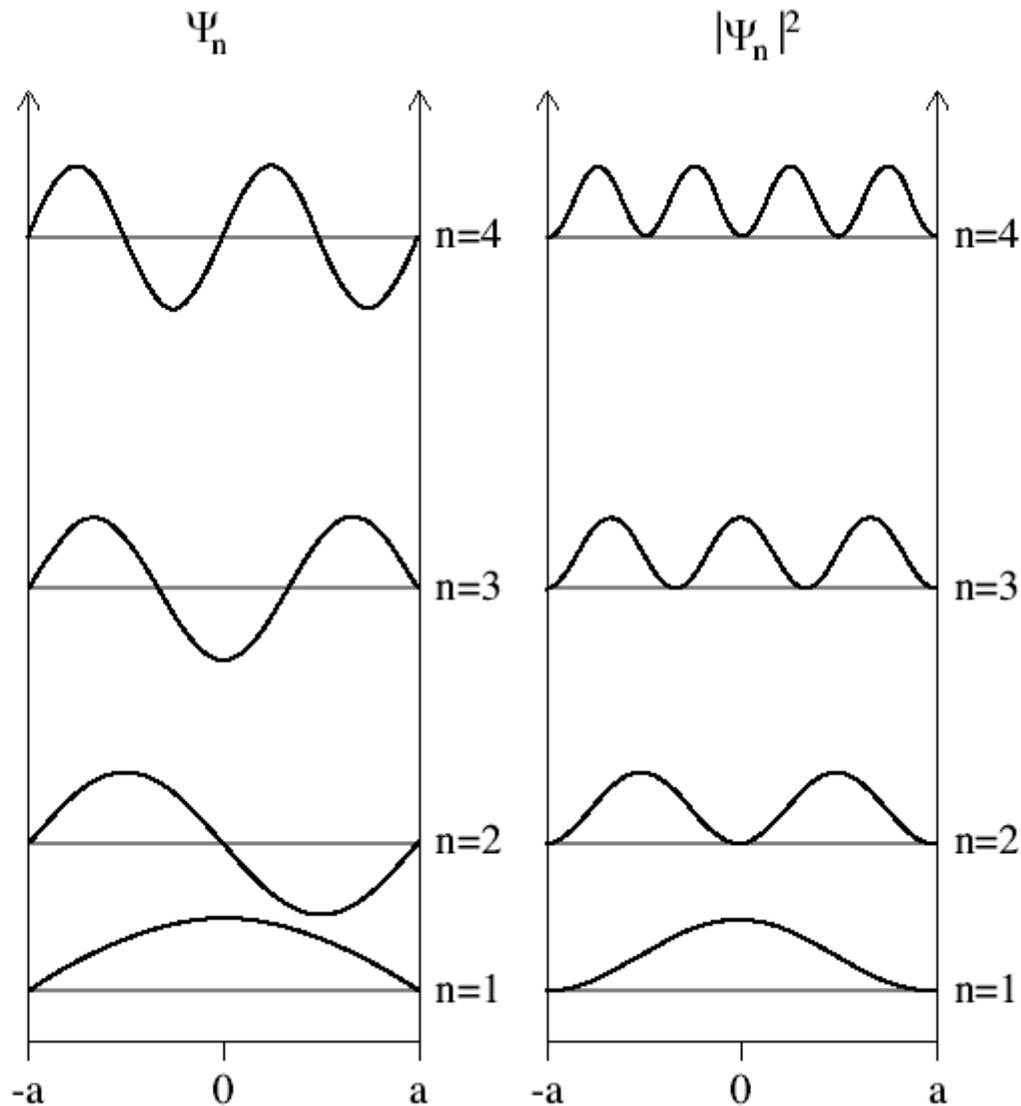
Eigenschaften QM Systeme

- Diskrete Energiezustände
- Teilchen delokalisiert
- höhere Zustände haben mehr Knoten
- je enger Teilchen eingesperrt ist, desto diskreter das Energiespektrum
- je leichter das Teilchen ist, desto diskreter das Energiespektrum
- Nullpunktsenergie
- Tunneleffekt
- In mehr als 1D: Symmetrie resultiert in Entartung der Zustände

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} n^2$$
$$n = 1, 2, 3, \dots$$

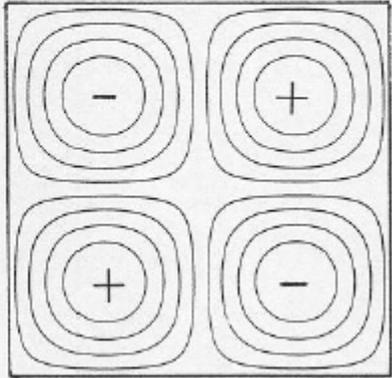
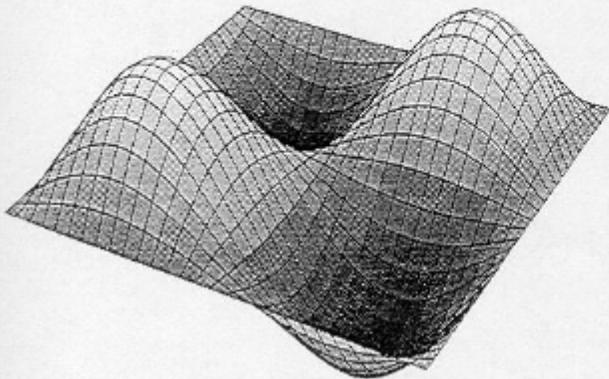
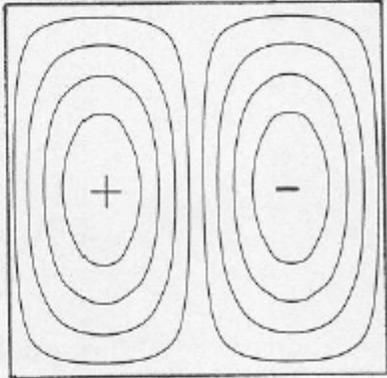
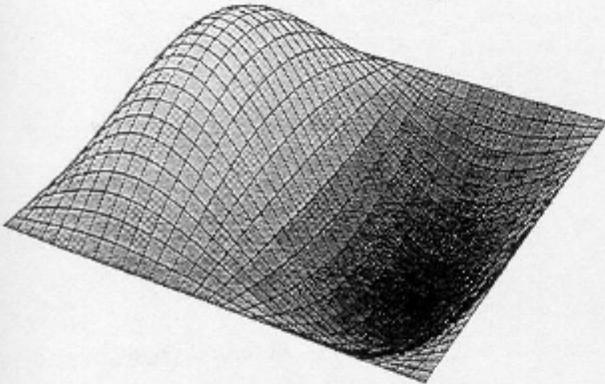
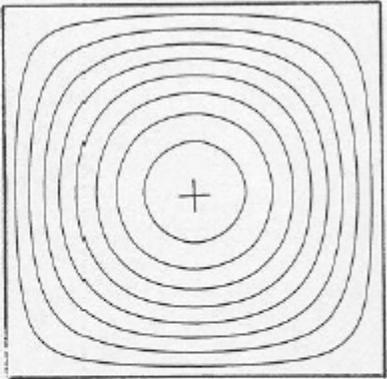
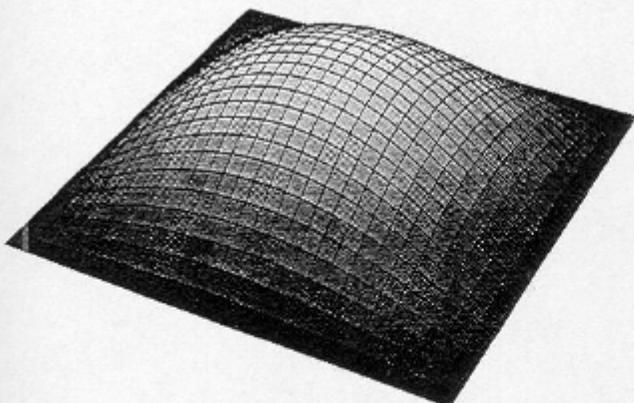


Teilchen im Kasten



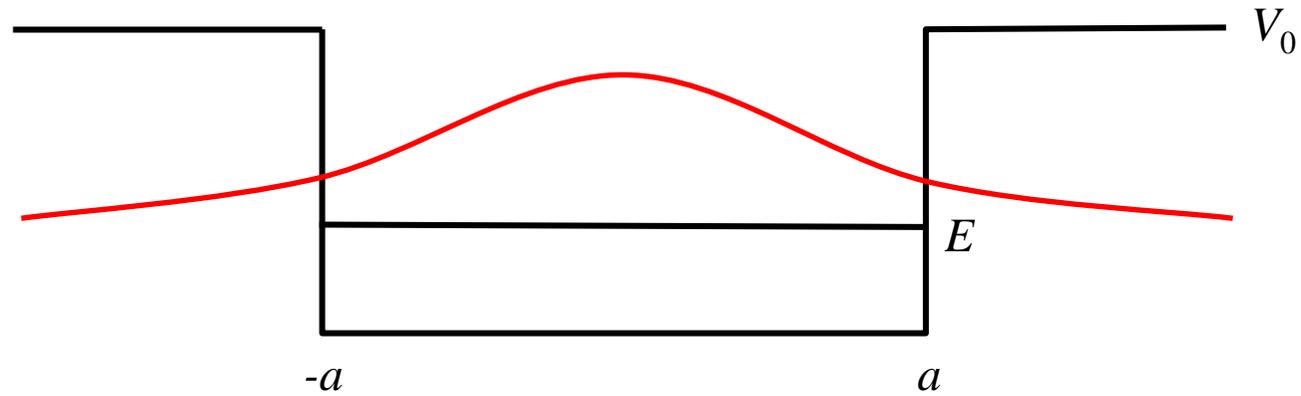
$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} n^2$$
$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Schrödingergleichung in 2D oder 3D



Tunneleffekt

Teilchen im endlich hohen Kasten



$$\Psi(x) = \begin{cases} A \cos(kx) & \text{für } |x| < a \\ B e^{-k'|x|} & \text{für } |x| \geq a \end{cases}$$



mit

$$\tan ka = \frac{k'}{k}$$

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

und

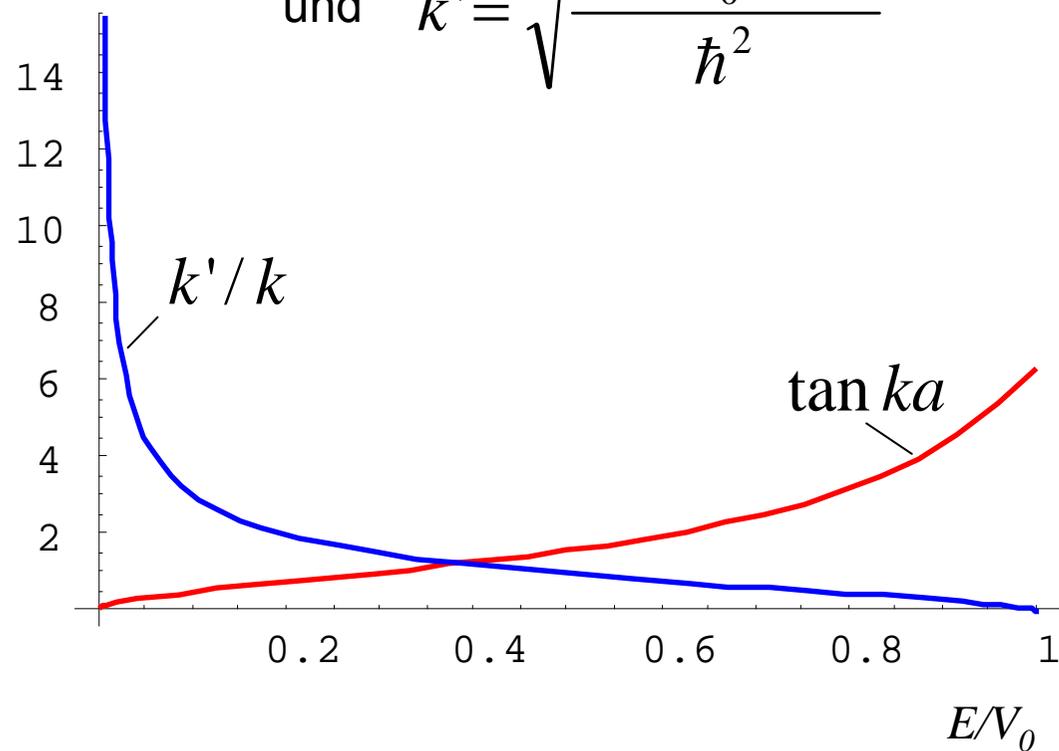
$$k' = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

Teilchen im endlich hohen Kasten

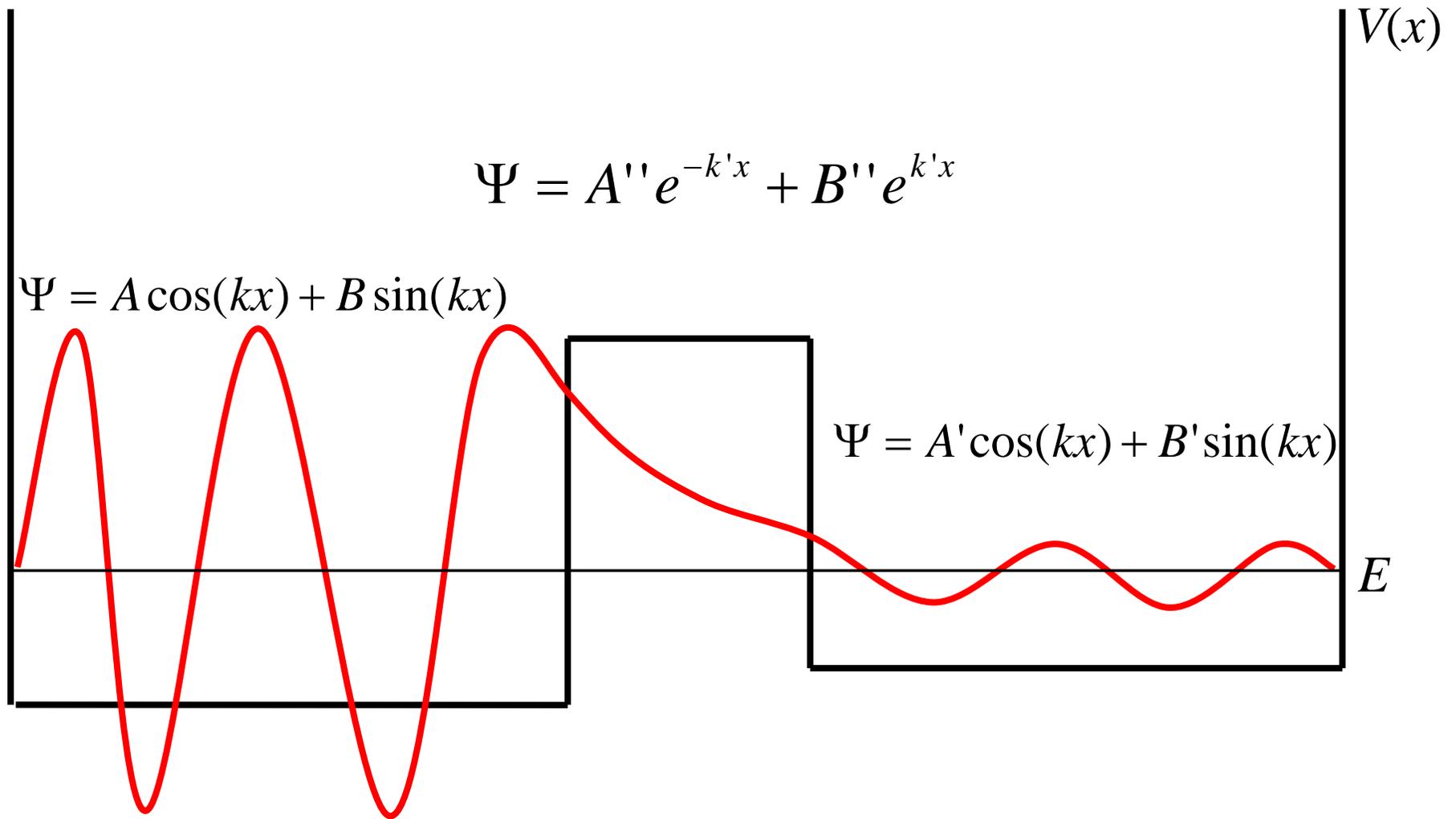
$$\tan ka = \frac{k'}{k}$$

mit $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

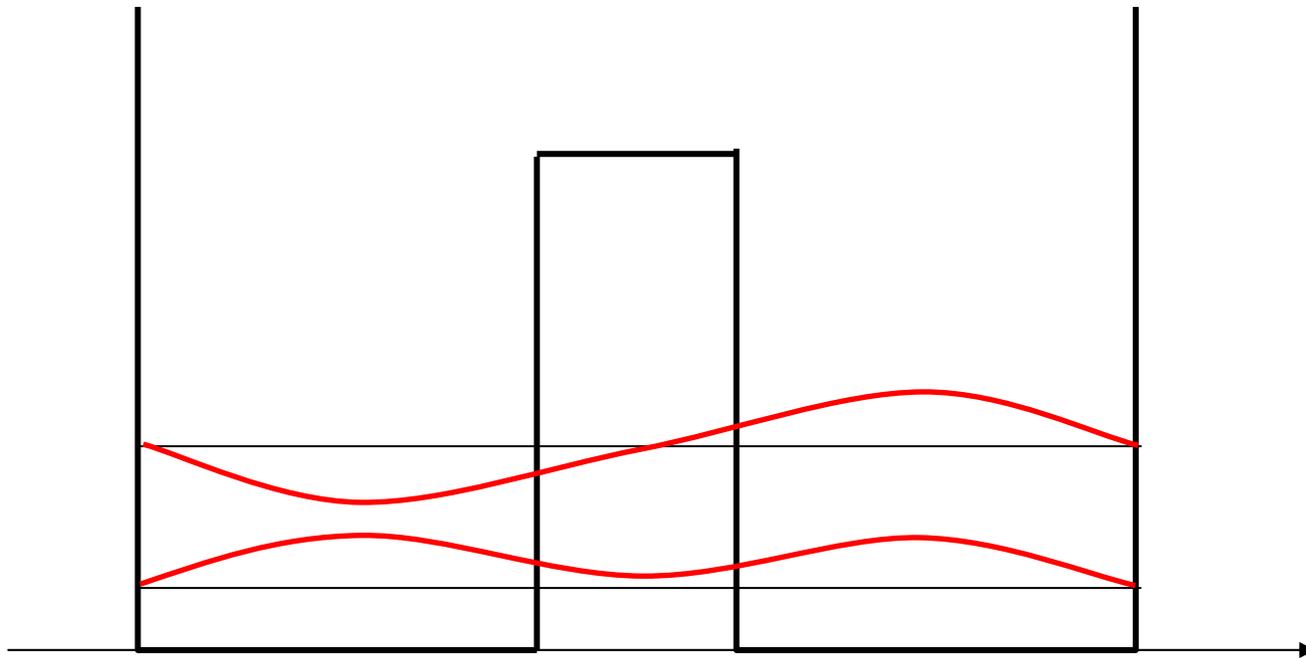
und $k' = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$



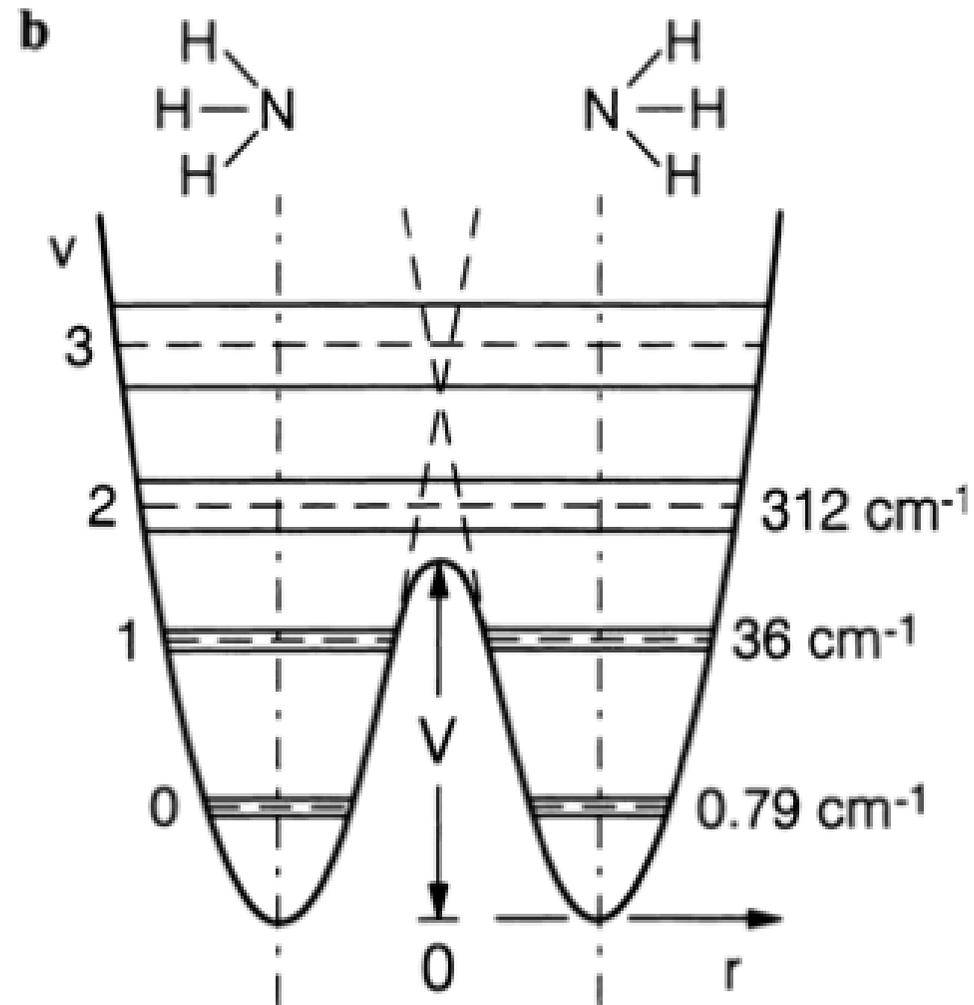
Tunneleffekt



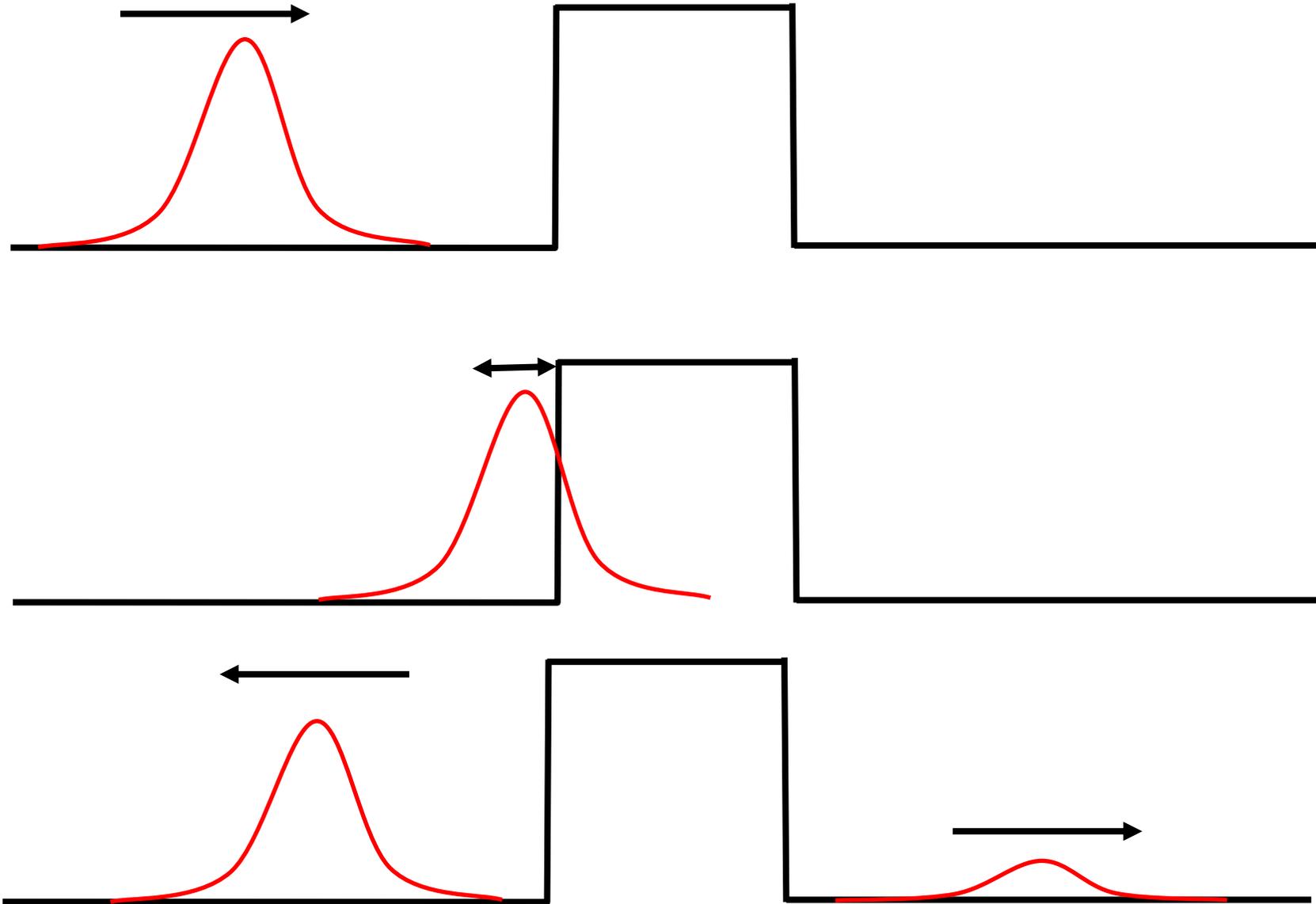
Tunnelaufspaltung

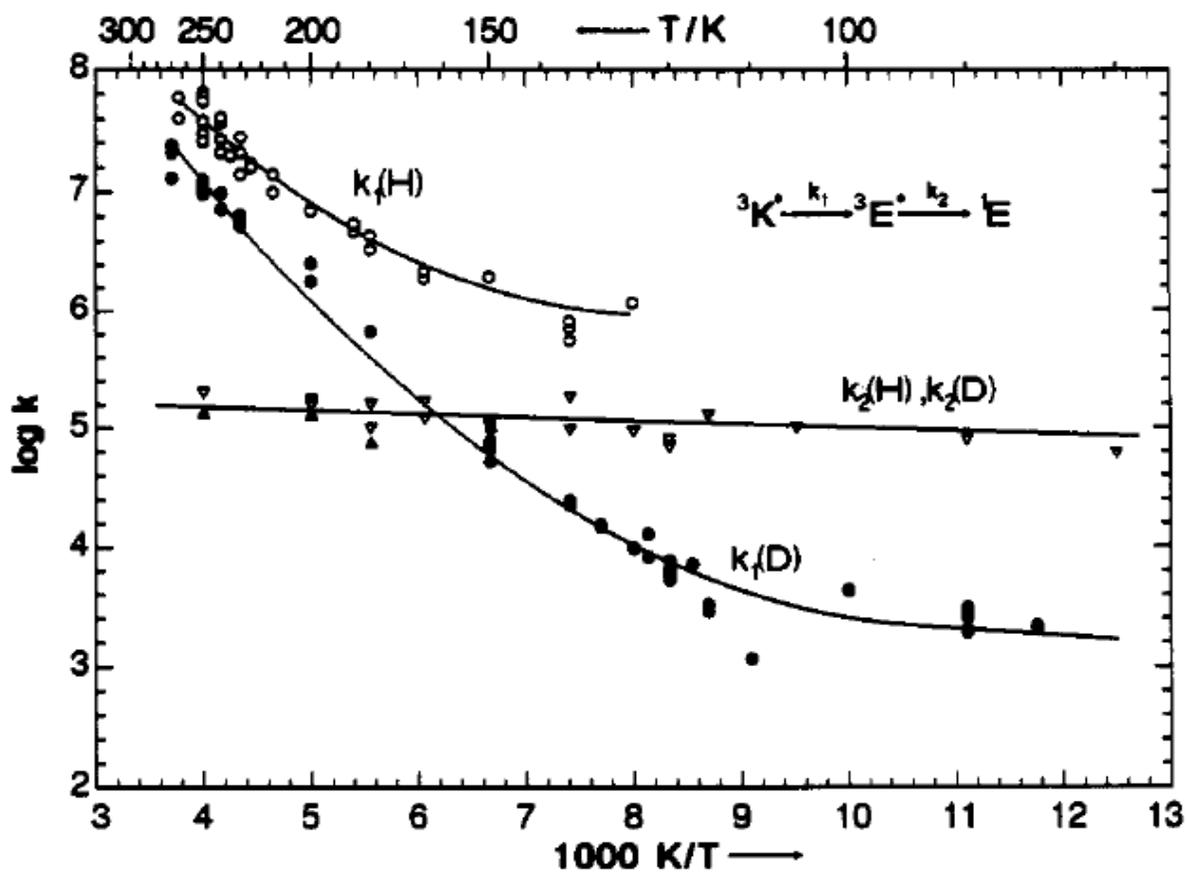
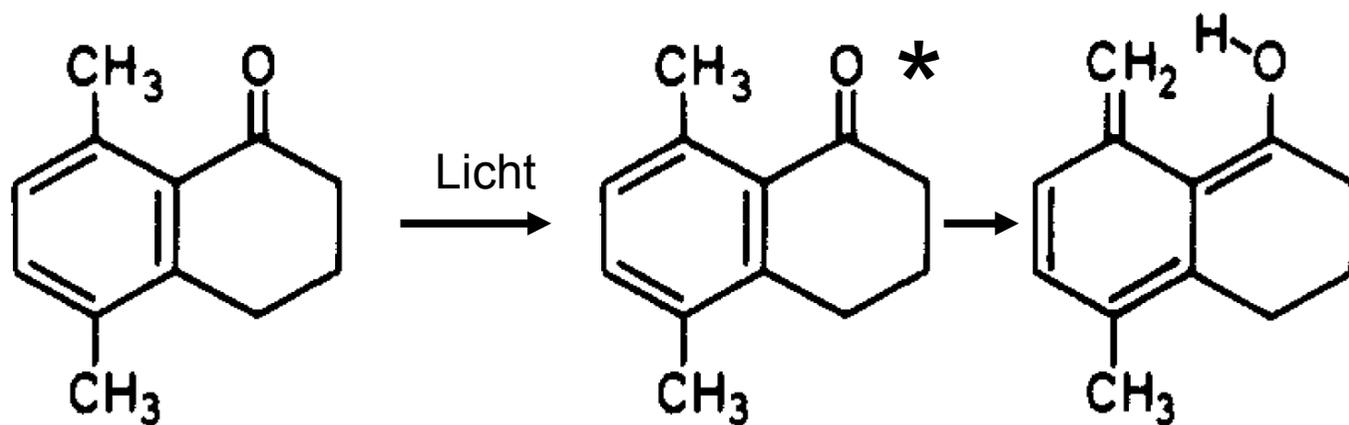


Tunnelaufspaltung: Inversionsschwingung NH_3



Tunneleffekt: Zeitabhängige Schrödingergleichung

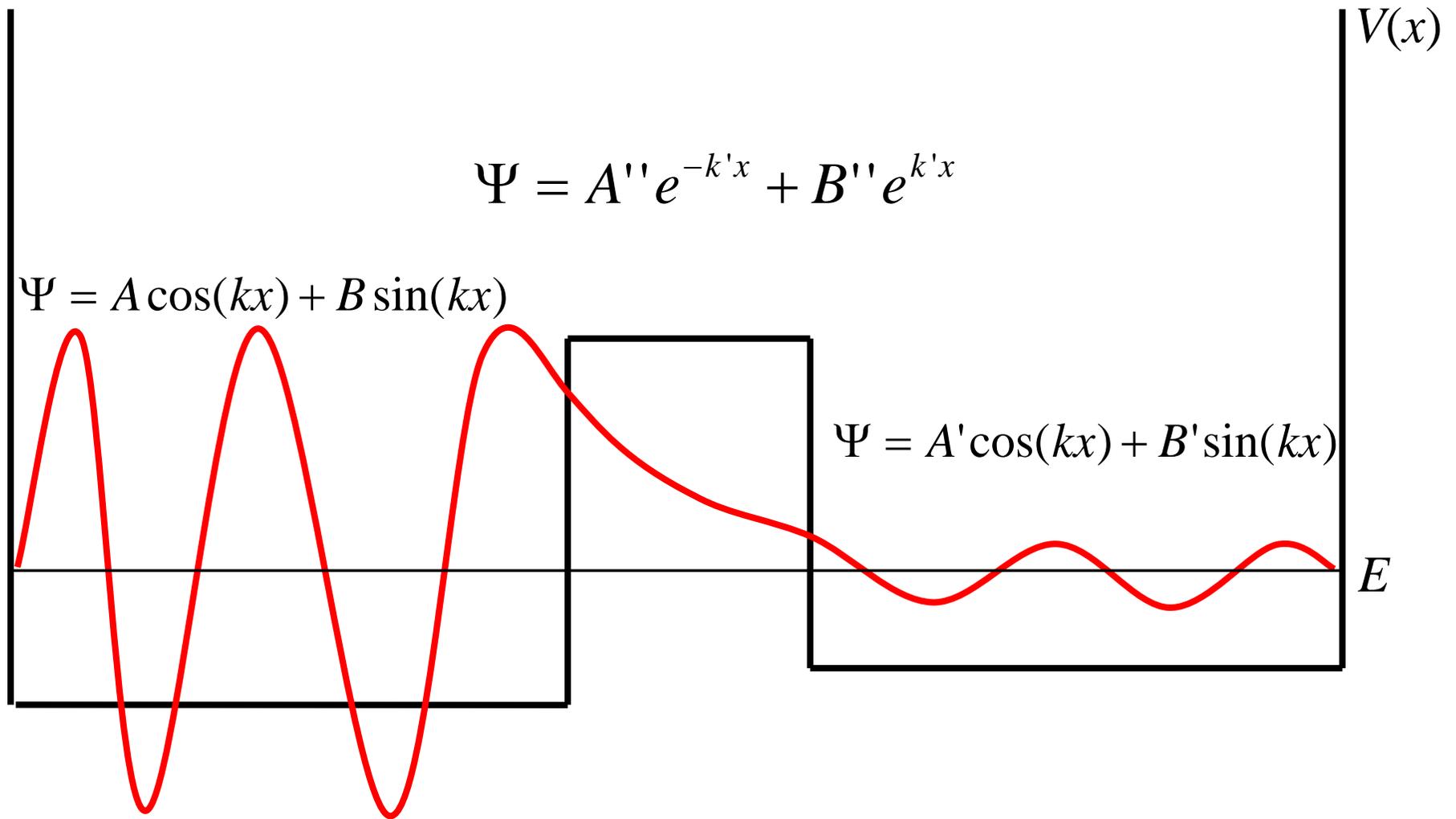




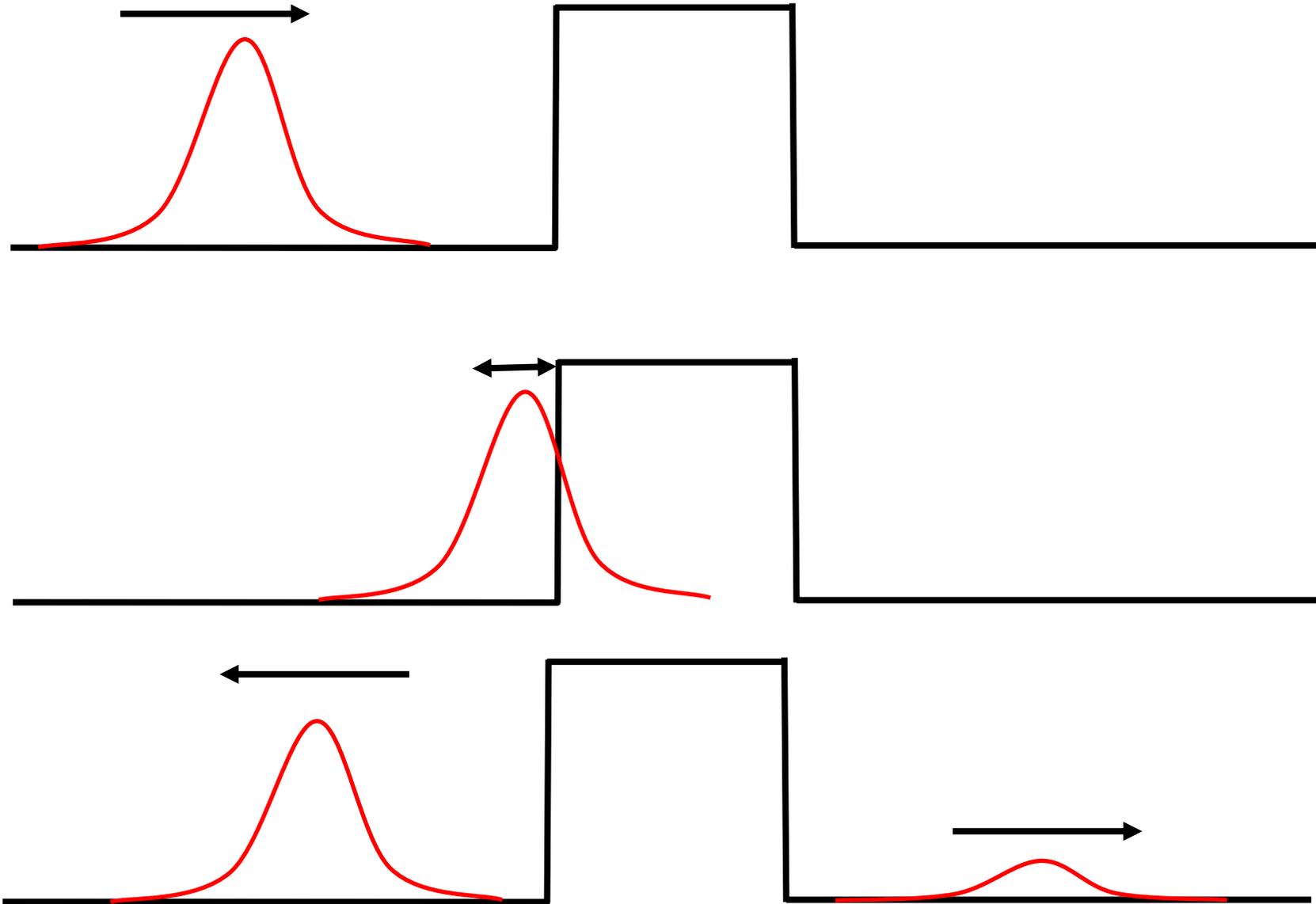
Eigenschaften QM Systeme

- Diskrete Energiezustände
- Teilchen delokalisiert
- höhere Zustände haben mehr Knoten
- je enger Teilchen eingesperrt ist, desto diskreter das Energiespektrum
- je leichter das Teilchen ist, desto diskreter das Energiespektrum
- Nullpunktsenergie
- Tunneleffekt
- In mehr als 1D: Symmetrie resultiert in Entartung der Zustände

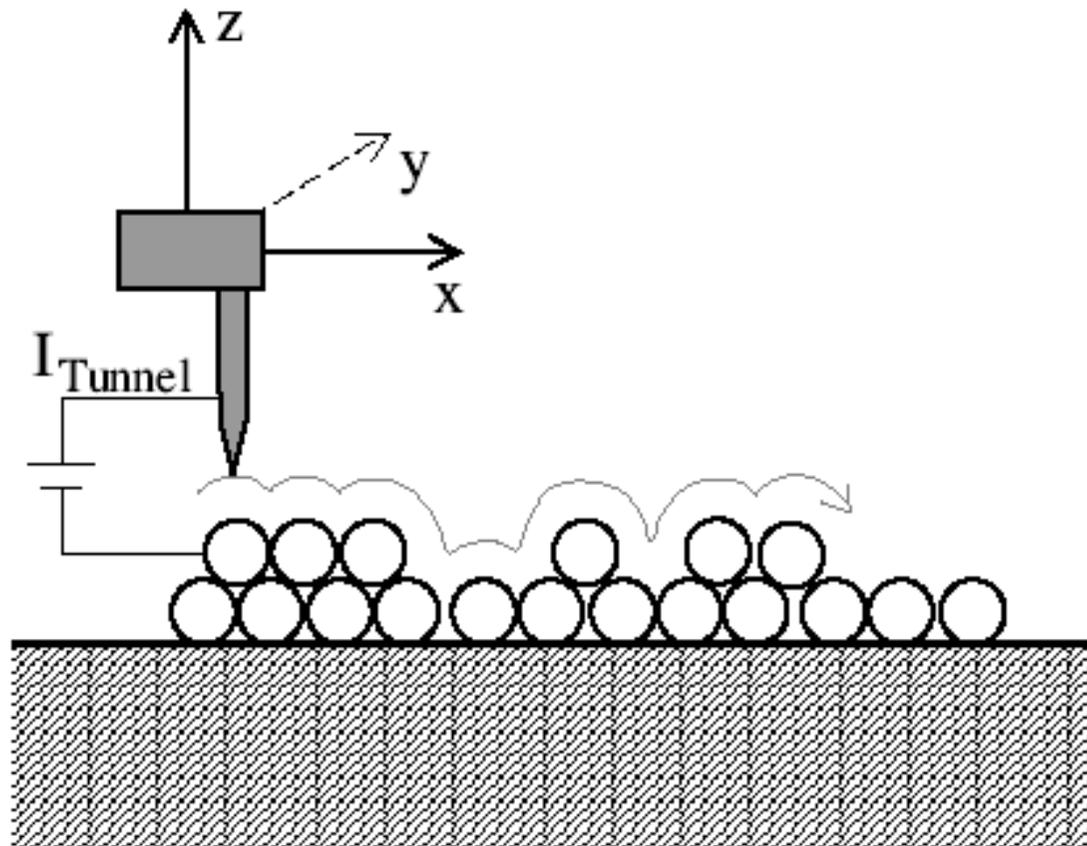
Tunneleffekt



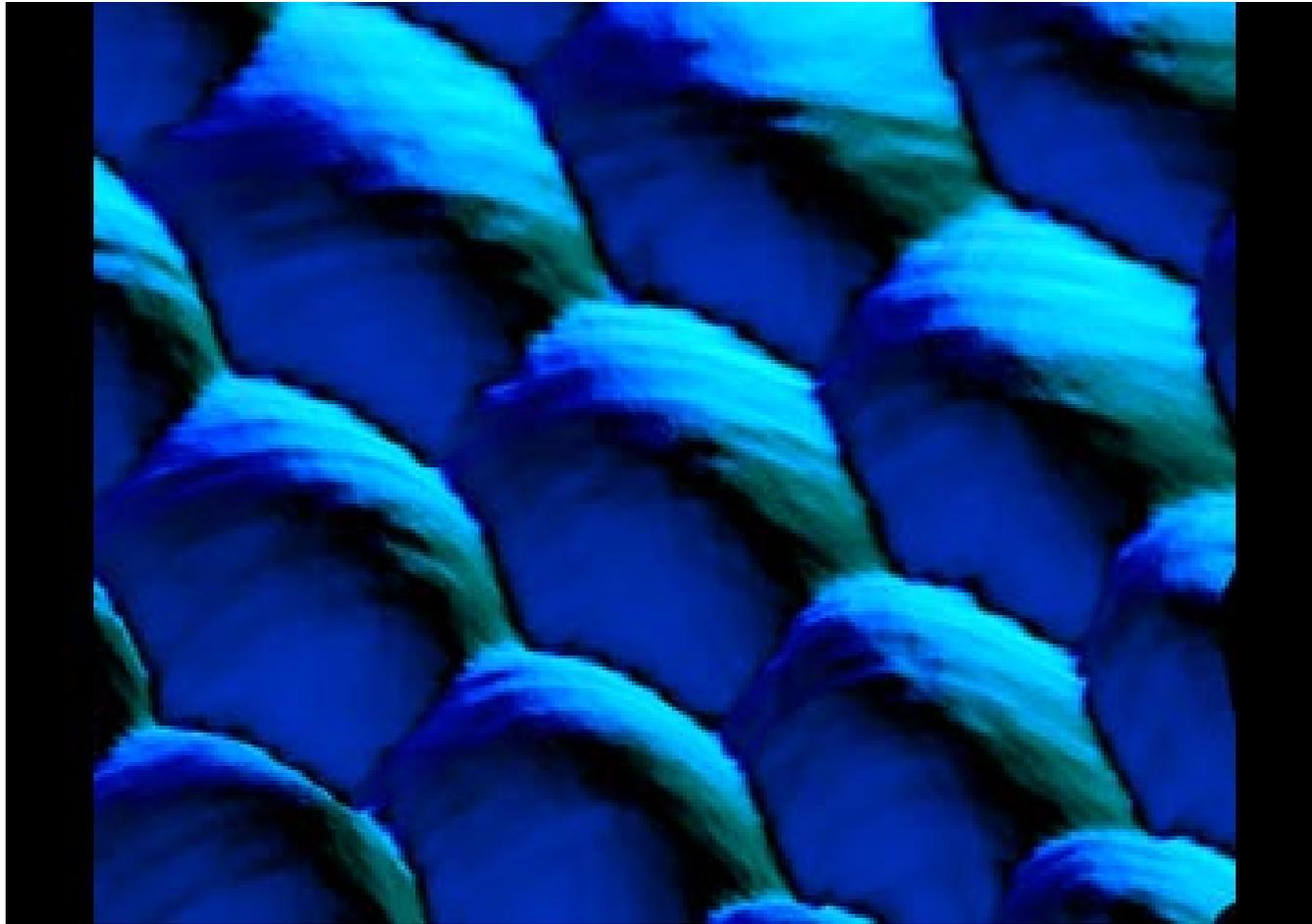
Tunneleffekt: Zeitabhängige Schrödingergleichung



Rastertunnelmikroskop (STM):
Nobel Prize Physics 1986
Ruska, Binnig, Rohrer

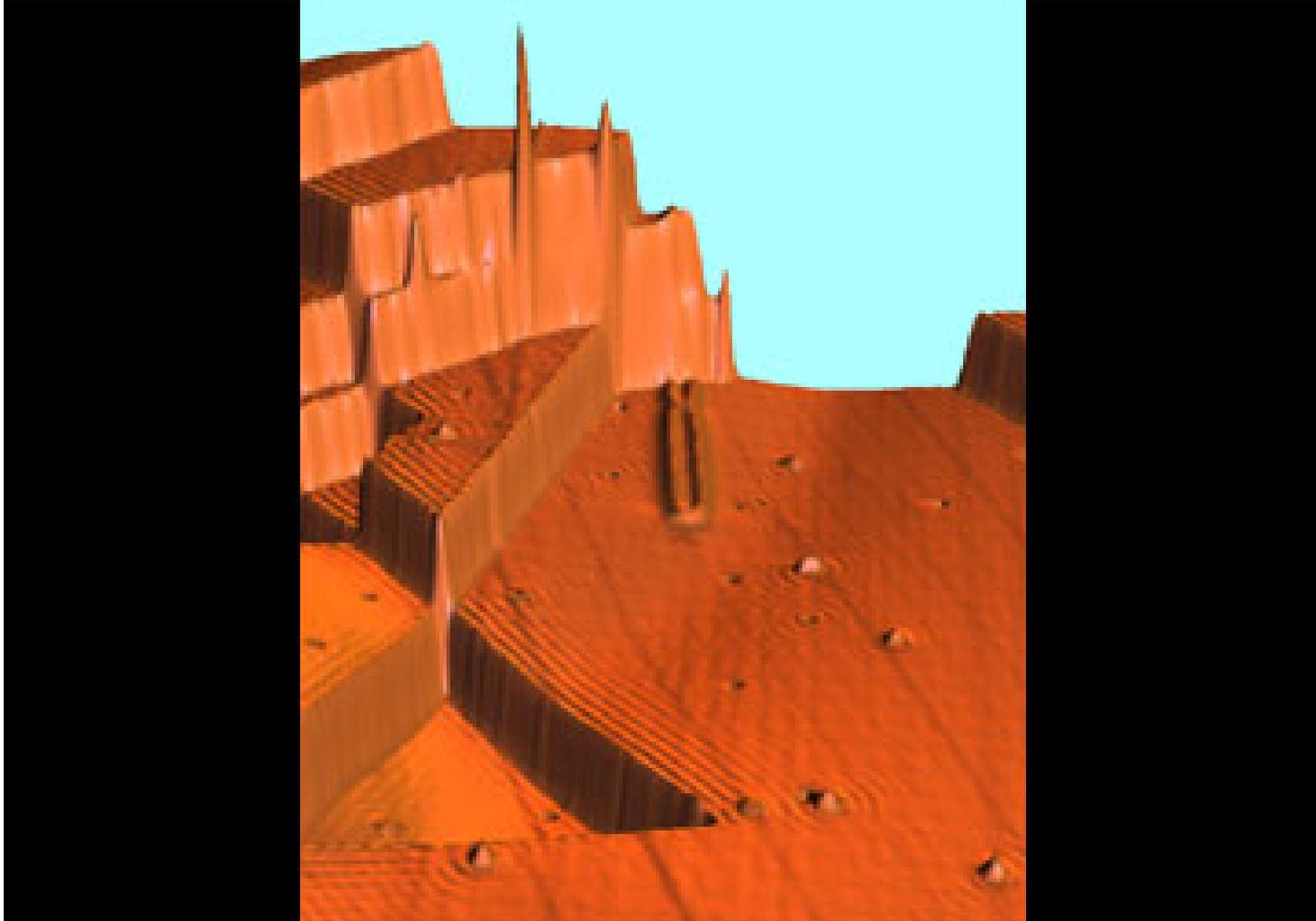


Nobel Prize Physics 1986
Ruska, Binning, Rohrer



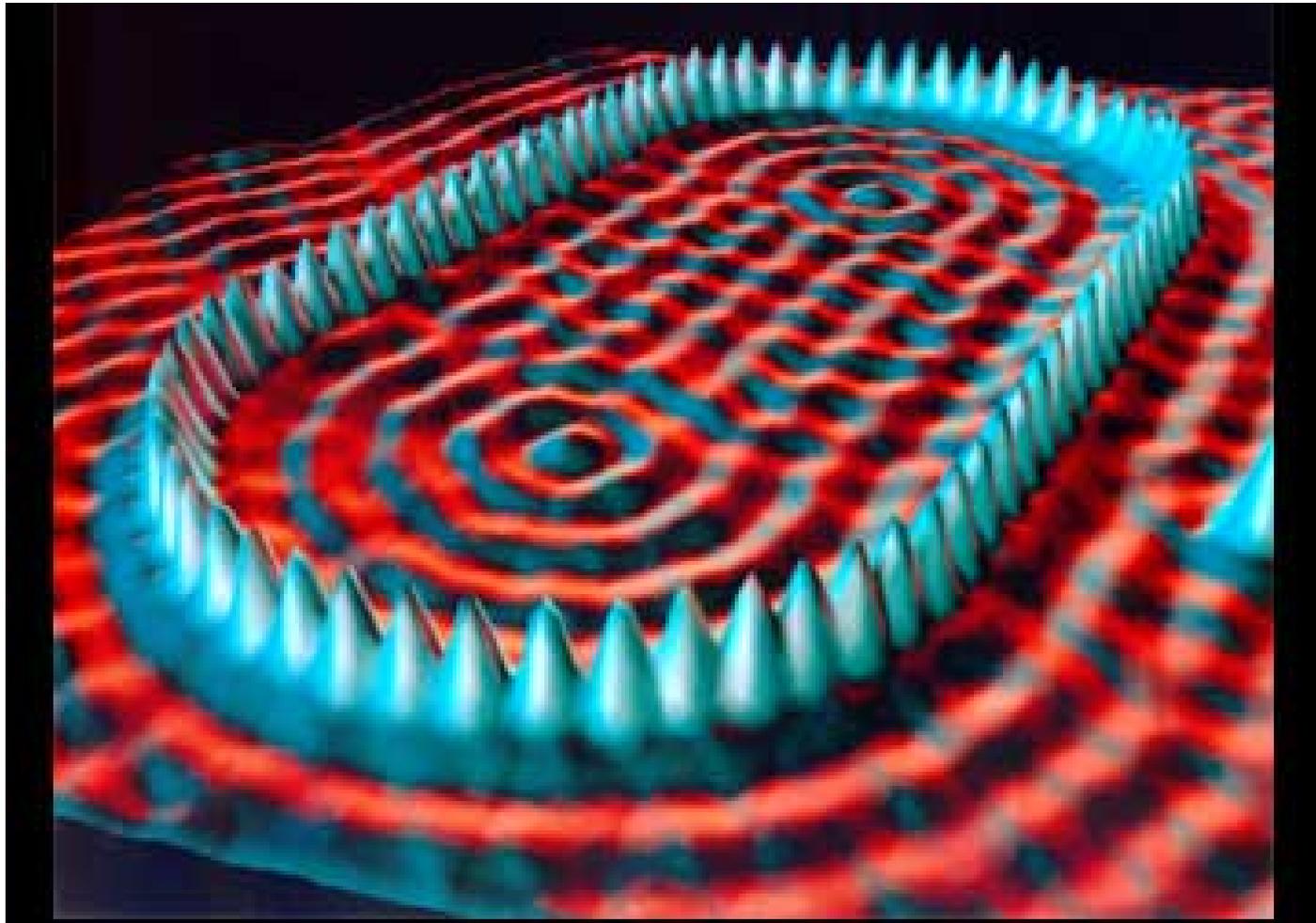
Surface of Platinum

Nobel Prize Physics 1986
Ruska, Binnig, Rohrer



A Copper Surface

Nobel Prize Physics 1986
Ruska, Binning, Rohrer



Iron Atom placed on a Copper surface

Eigenschaften QM Systeme

- Diskrete Energiezustände
- Teilchen delokalisiert
- höhere Zustände haben mehr Knoten
- je enger Teilchen eingesperrt ist, desto diskreter das Energiespektrum
- je leichter das Teilchen ist, desto diskreter das Energiespektrum
- Nullpunktsenergie
- Tunneleffekt
- In mehr als 1D: Symmetrie resultiert in Entartung der Zustände

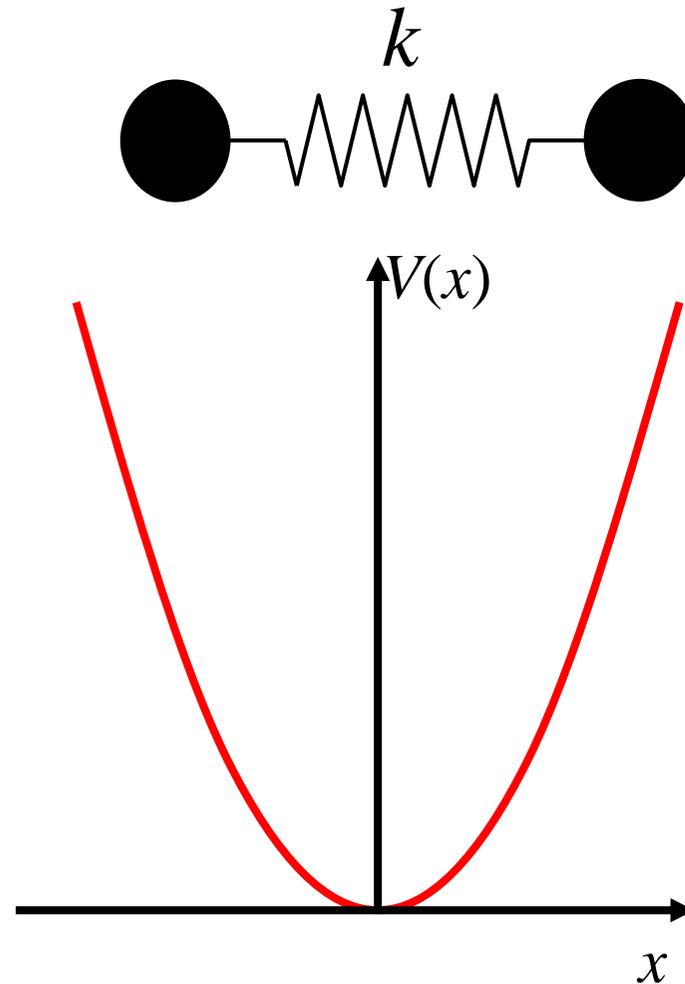
Harmonischer Oszillator

Harmonischer Oszillator

$$V(x) = \frac{k}{2} x^2$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{k}{2} x^2 \right) \Psi = E\Psi$$



Lösungen: Harmonischer Oszillator

$$\Psi_n(y) = H_n(y)e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

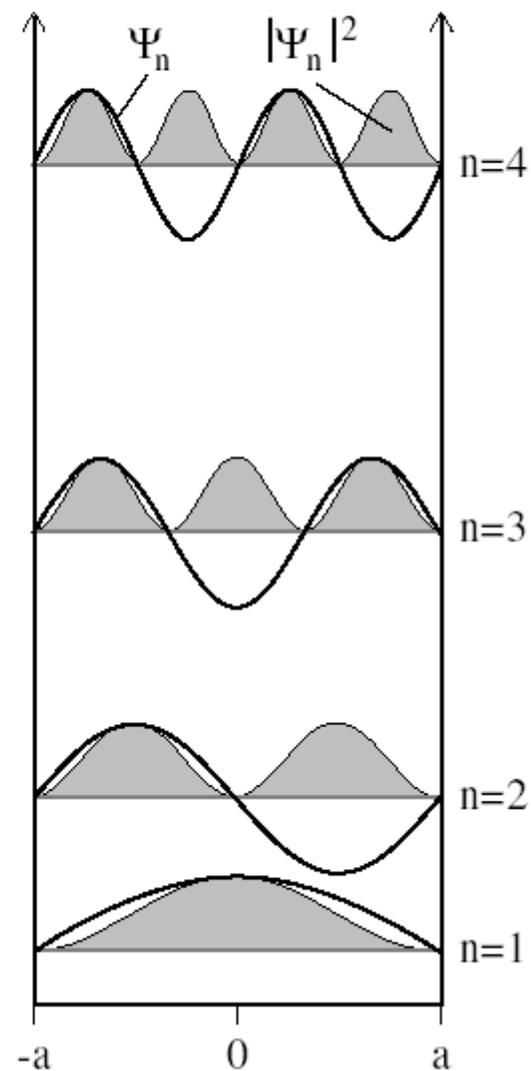
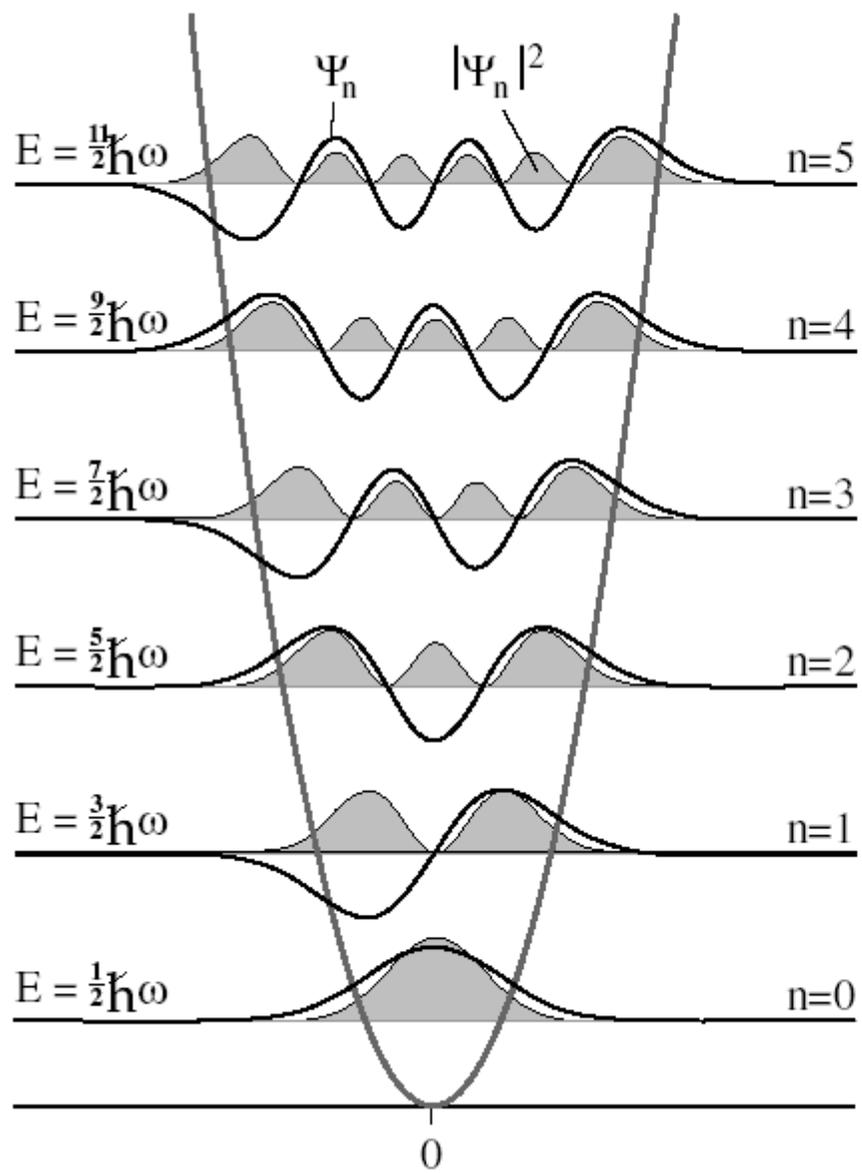
$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad n = 0,1,2,\dots$$

mit $y^2 = \sqrt{\frac{km}{\hbar^2}}x^2$

mit $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$

n	$H_n(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

⋮



Eigenschaften QM Systeme

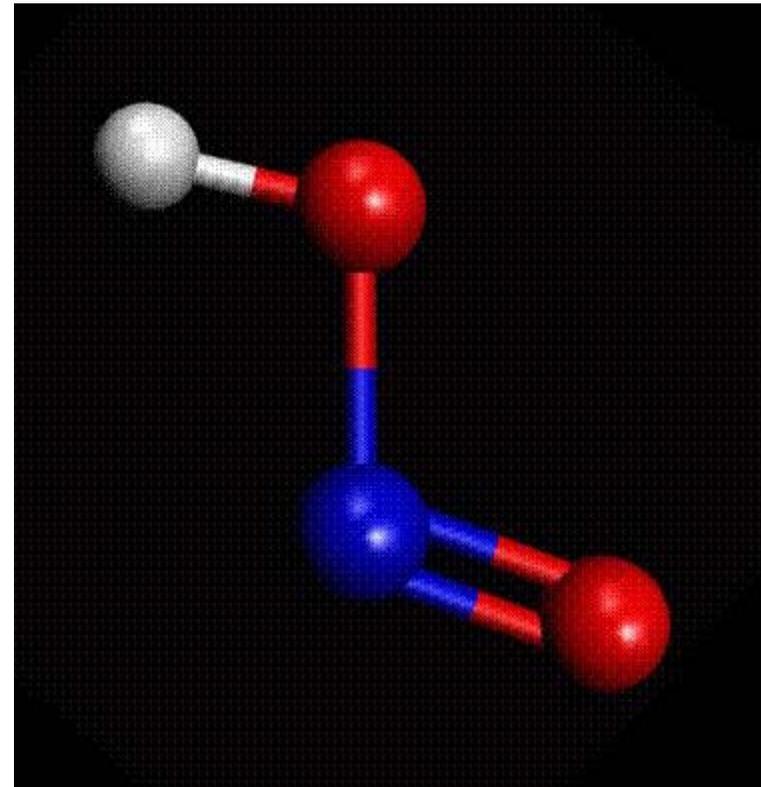
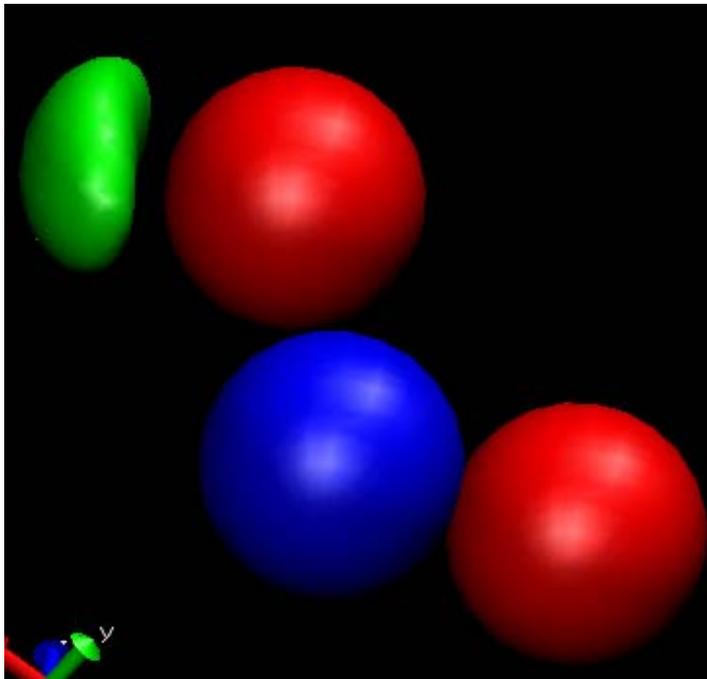
- Diskrete Energiezustände
- Teilchen delokalisiert
- höhere Zustände haben mehr Knoten
- je enger Teilchen eingesperrt ist, desto diskreter das Energiespektrum
- je leichter das Teilchen ist, desto diskreter das Energiespektrum
- Nullpunktsenergie
- Tunneleffekt
- In mehr als 1D: Symmetrie resultiert in Entartung der Zustände

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

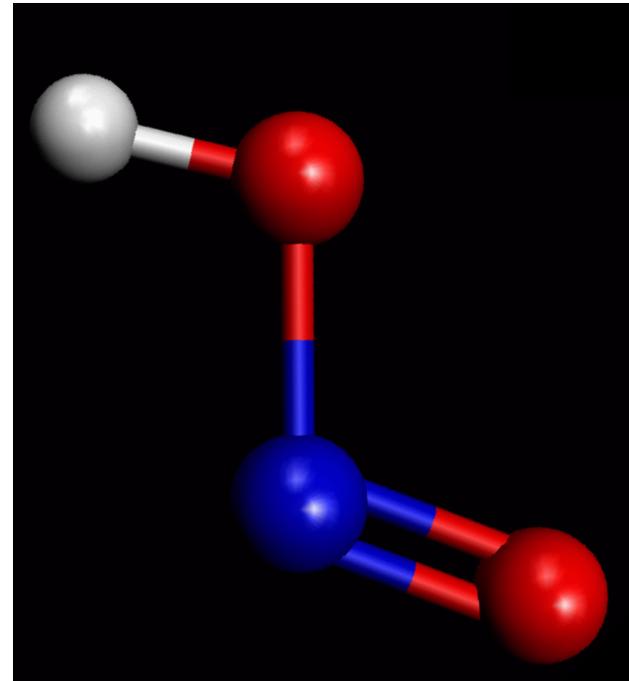
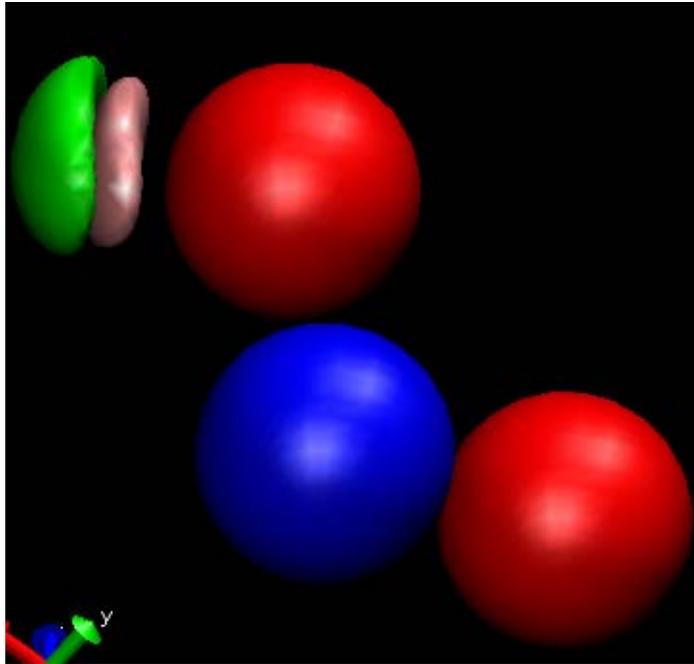


HONO: Schwingungsgrundzustand



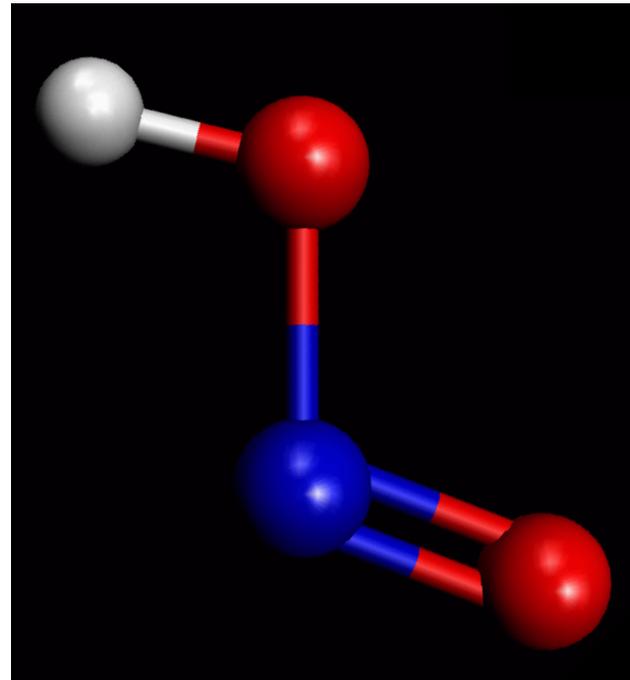
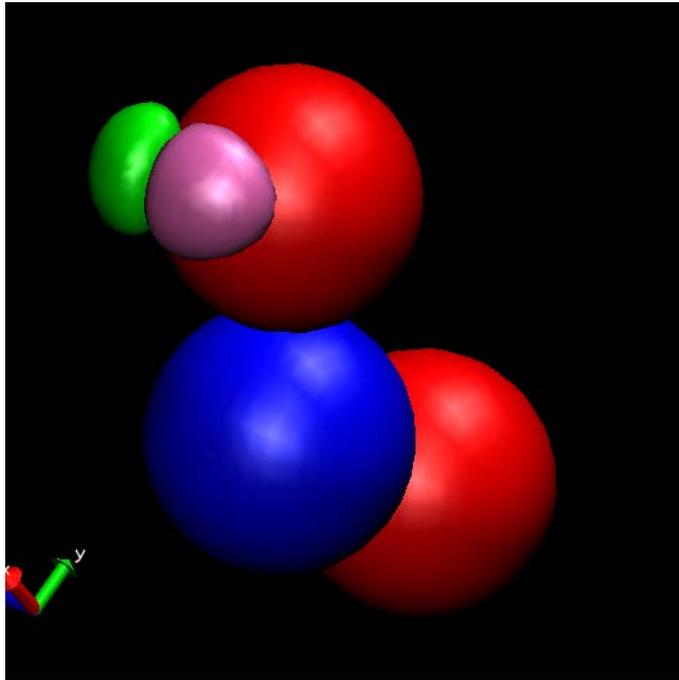


HONO: Streckschwingung



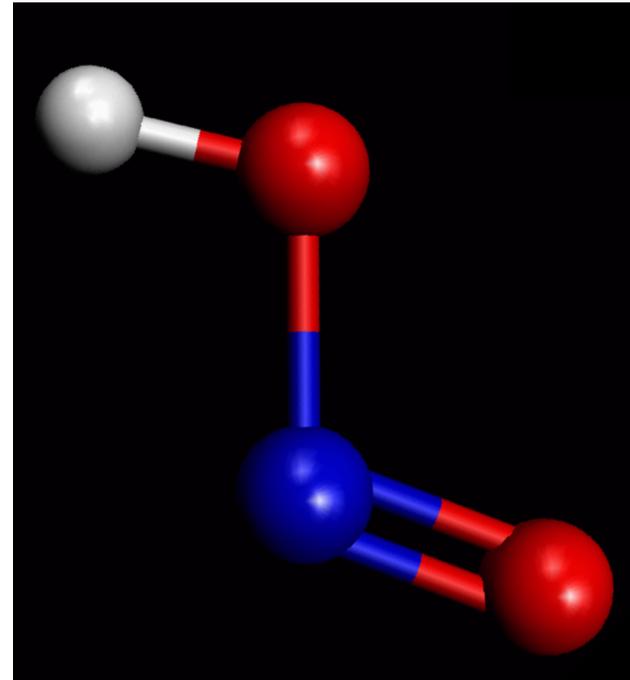
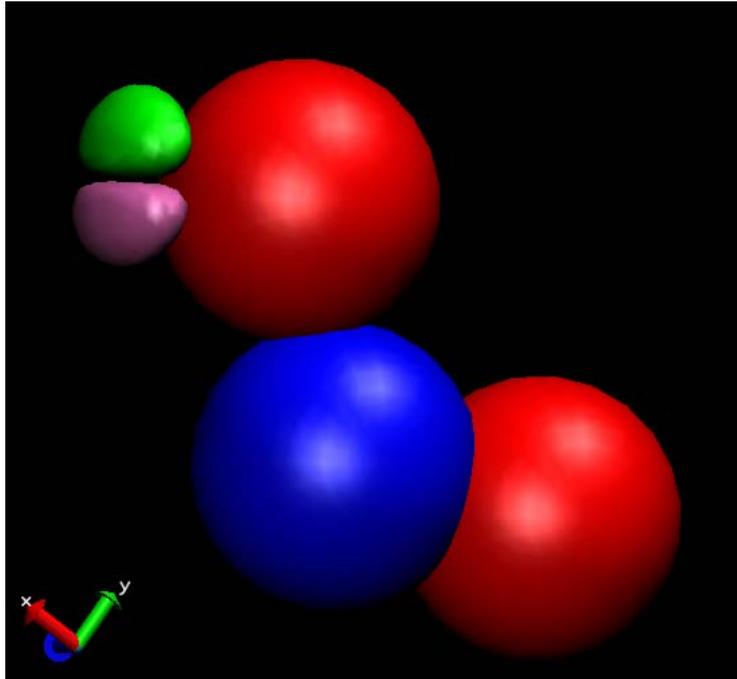


HONO: Torsionsschwingung





HONO: Biegeschwingung



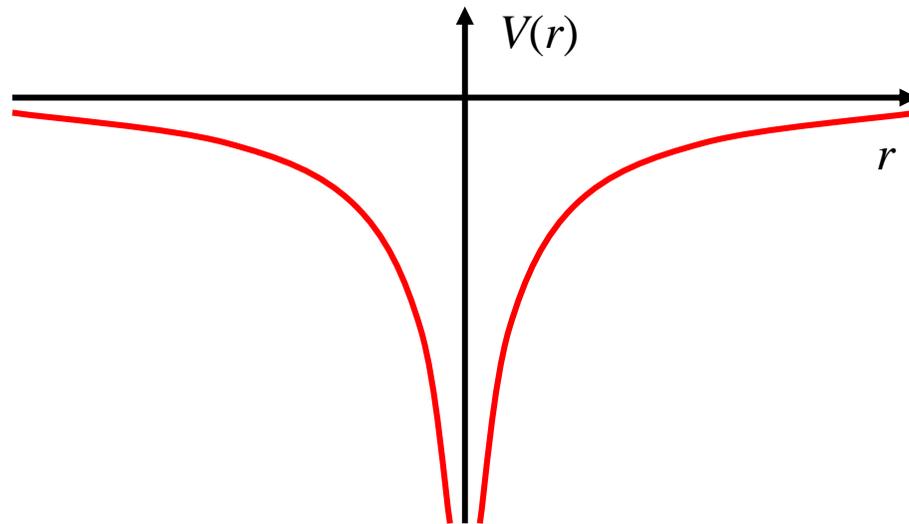
Wasserstoffatom

Atkins: Kap 13

Coloumbwechselwirkung

Die fundamentale Kraft, die Elektronen und Kerne zusammenhält:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_1 e_2}{|r|}$$



Die Coloumbwechselwirkung erklärt prinzipiell (fast) alles in der Chemie, auch heute noch!



Wasserstoffatom

Hamiltonian:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

Separationsansatz

$$\psi(r, \phi, \theta) = R(r)\Phi(\phi)\Theta(\theta)$$

3 (fast) entkoppelte Differentialgleichungen

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \Theta + l(l+1)\Theta = 0$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - l(l+1) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) = 0$$

Transformation

in Polarkoordinaten

$$x = r \sin\theta \cos\phi$$

$$y = r \sin\theta \sin\phi$$

$$z = r \cos\theta$$



Wasserstoffatom

Lösungen

Quantenzahlen

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

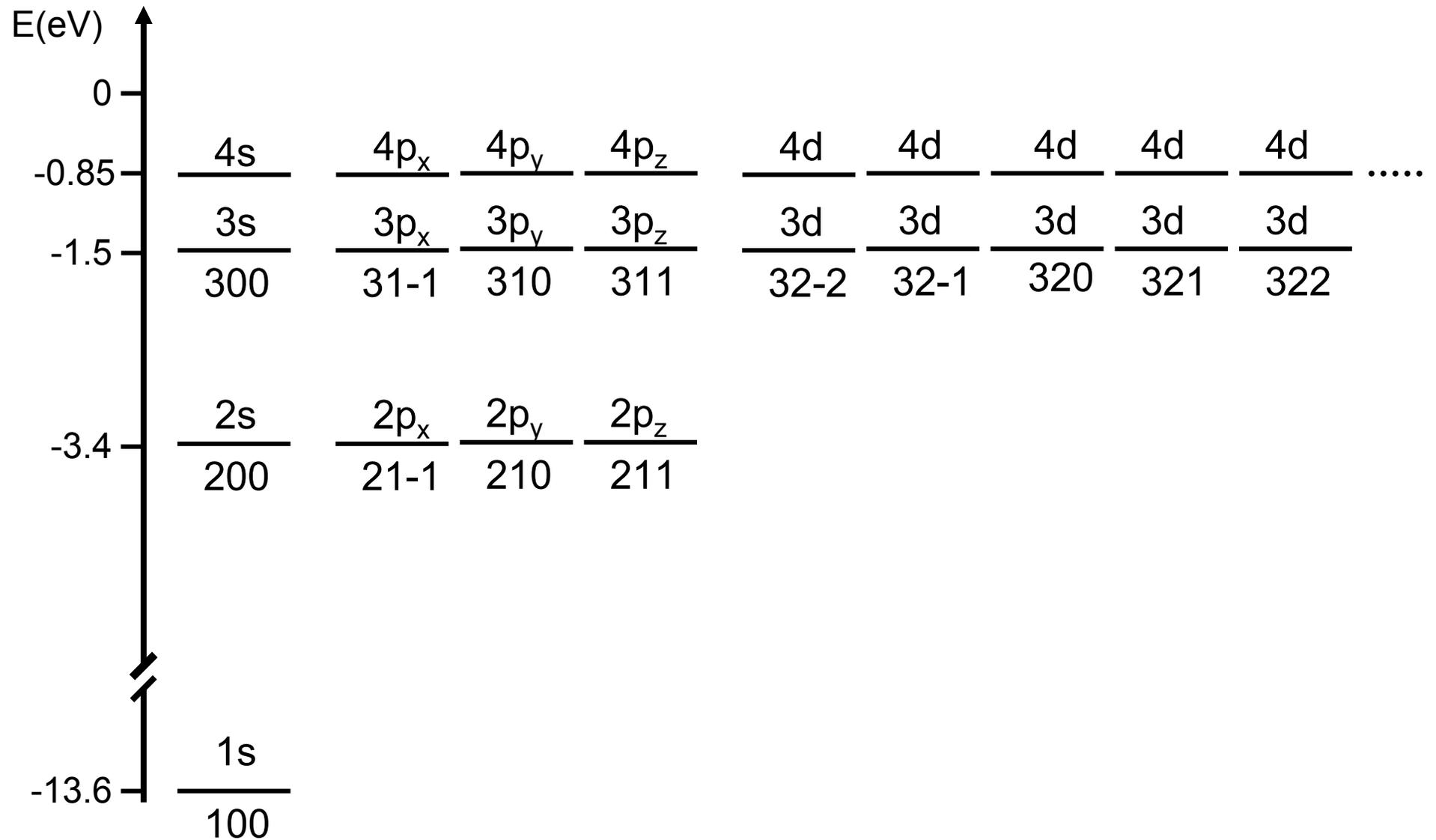
$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

Energien:

$$E_n = -\frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -R_H \cdot \frac{1}{n^2}$$

K	n=1	l=0	m=0	1s
L	n=2	l=0	m=0	2s
		l=1	m=-1	2p _x
			m=0	2p _y
		m=+1	2p _z	
M	n=3	l=0	m=0	3s
		l=1	m=-1	3p _x
			m=0	3p _y
			m=+1	3p _z
			⋮	
	l=2	m=0	3d _{z²}	
		⋮		

Das Wasserstoffatom: Energieniveaus



Orbitale Wasserstoffatom

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

Radialanteil

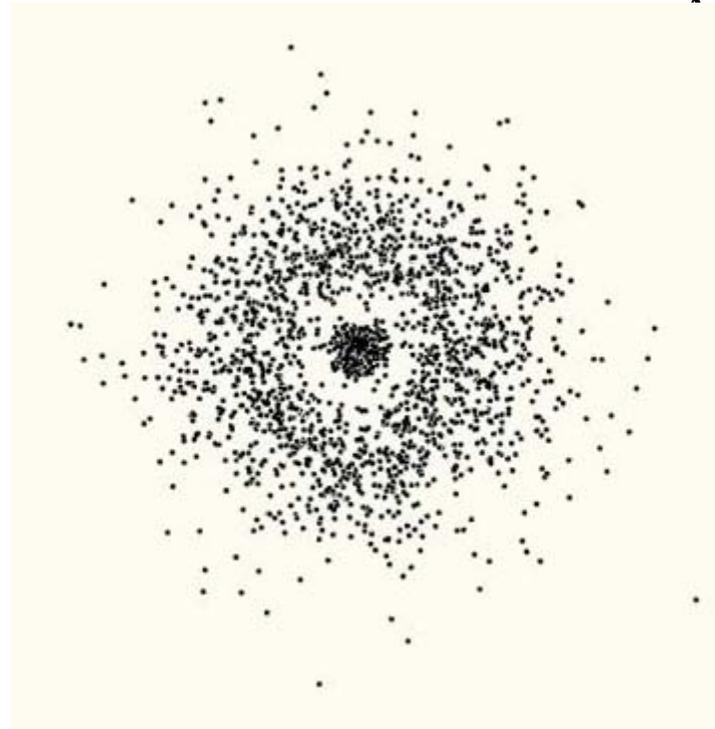
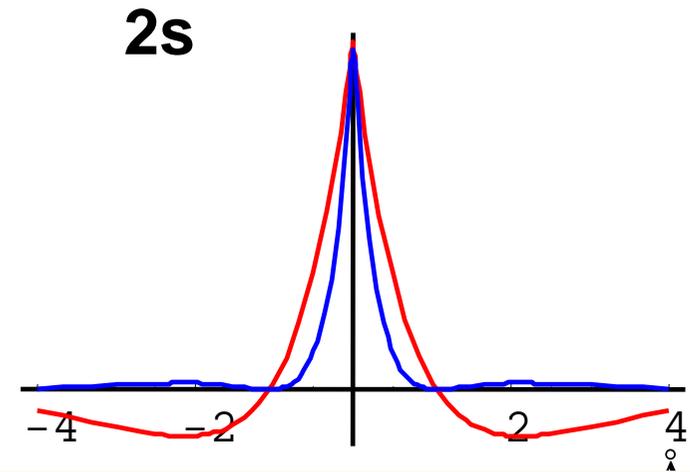
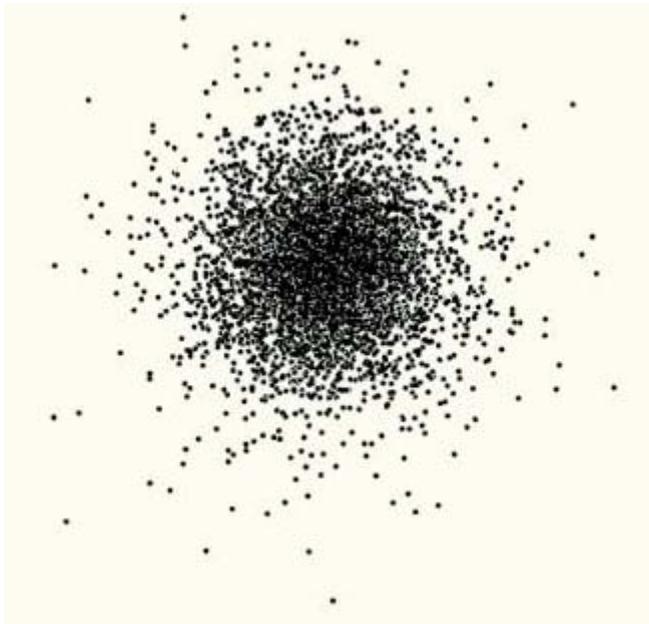
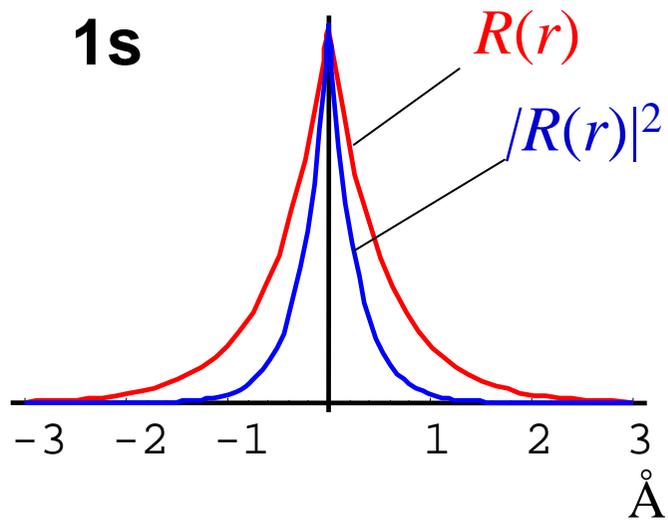
Winkel-Anteil

$$\begin{aligned}
\psi_{1,0,0} &= \psi_{1s} &= \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a}} \\
\psi_{2,0,0} &= \psi_{2s} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \\
\psi_{2,1,0} &= \psi_{2p_z} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos \theta \\
\psi_{2,1,|1|} &= \psi_{2p_x} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta \cos \phi \\
\psi_{2,1,|1|} &= \psi_{2p_y} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta \sin \phi \\
\psi_{3,0,0} &= \psi_{3s} &= \frac{1}{81} \left(\frac{1}{3\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left[27 - 18\frac{r}{a} + 2\left(\frac{r}{a}\right)^2\right] e^{-\frac{r}{3a}} \\
\psi_{3,1,0} &= \psi_{3p_z} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \cos \theta \\
\psi_{3,1,|1|} &= \psi_{3p_x} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \sin \theta \cos \phi \\
\psi_{3,1,|1|} &= \psi_{3p_y} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \sin \theta \sin \phi \\
\psi_{3,2,0} &= \psi_{3d_{z^2}} &= \frac{1}{81} \left(\frac{1}{6\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-\frac{r}{3a}} \left(3 \cos^2 \theta - 1\right)
\end{aligned}$$

mit Bohrradius

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.52\text{\AA}$$

Orbitale Wasserstoffatom: Radialanteil

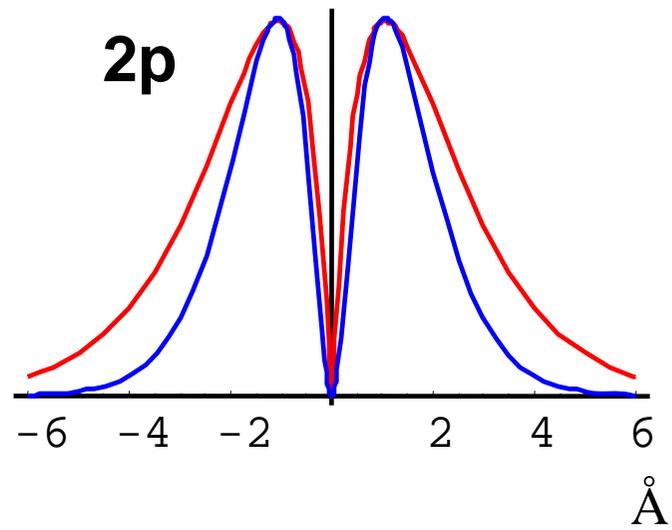


$$\begin{aligned}
\psi_{1,0,0} &= \psi_{1s} &= \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a}} \\
\psi_{2,0,0} &= \psi_{2s} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \\
\psi_{2,1,0} &= \psi_{2p_z} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos \theta \\
\psi_{2,1,|1|} &= \psi_{2p_x} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta \cos \phi \\
\psi_{2,1,|1|} &= \psi_{2p_y} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta \sin \phi \\
\psi_{3,0,0} &= \psi_{3s} &= \frac{1}{81} \left(\frac{1}{3\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left[27 - 18\frac{r}{a} + 2\left(\frac{r}{a}\right)^2\right] e^{-\frac{r}{3a}} \\
\psi_{3,1,0} &= \psi_{3p_z} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \cos \theta \\
\psi_{3,1,|1|} &= \psi_{3p_x} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \sin \theta \cos \phi \\
\psi_{3,1,|1|} &= \psi_{3p_y} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \sin \theta \sin \phi \\
\psi_{3,2,0} &= \psi_{3d_{z^2}} &= \frac{1}{81} \left(\frac{1}{6\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-\frac{r}{3a}} (3 \cos^2 \theta - 1)
\end{aligned}$$

mit Bohrradius

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.52\text{\AA}$$

Orbitale Wasserstoffatom: Radialanteil

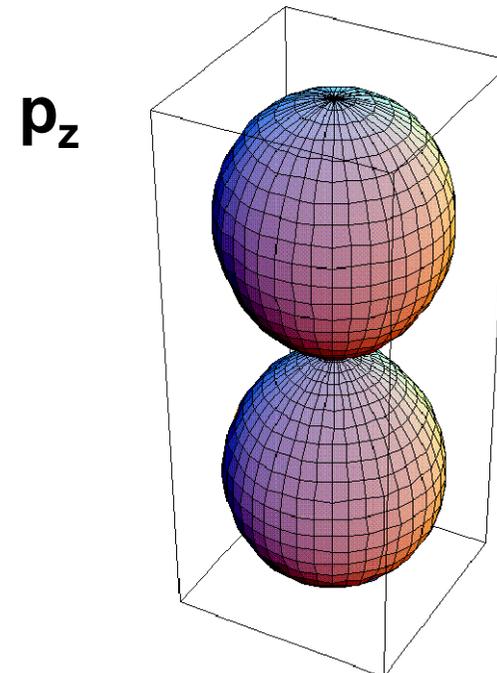
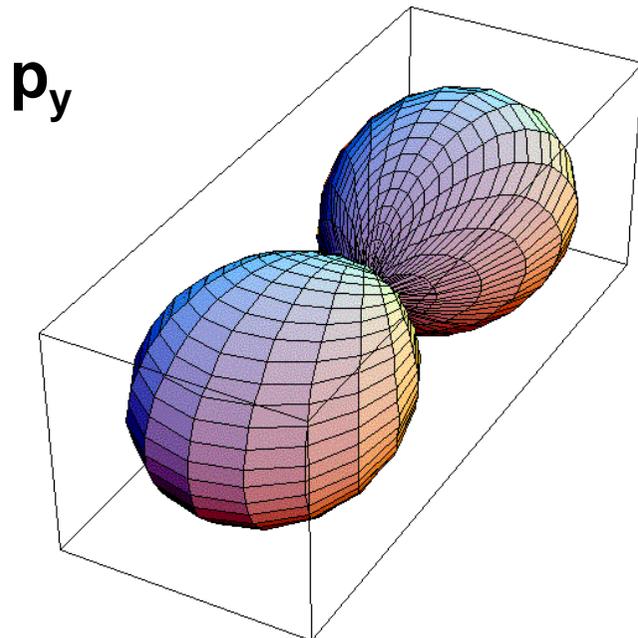
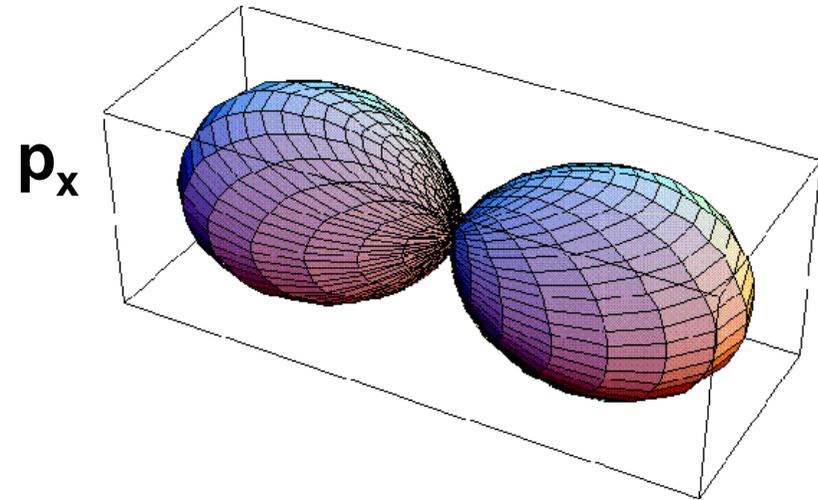
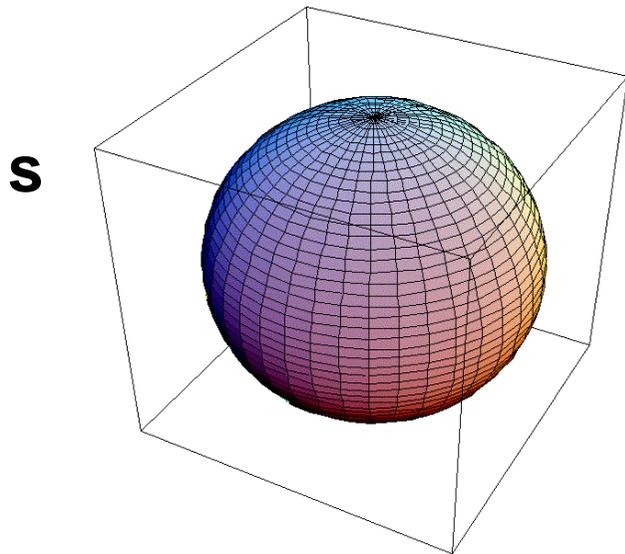


$$\begin{aligned}
\psi_{1,0,0} &= \psi_{1s} &= \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a}} \\
\psi_{2,0,0} &= \psi_{2s} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \\
\psi_{2,1,0} &= \psi_{2p_z} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos \theta \\
\psi_{2,1,|1|} &= \psi_{2p_x} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta \cos \phi \\
\psi_{2,1,|1|} &= \psi_{2p_y} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta \sin \phi \\
\psi_{3,0,0} &= \psi_{3s} &= \frac{1}{81} \left(\frac{1}{3\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left[27 - 18\frac{r}{a} + 2\left(\frac{r}{a}\right)^2\right] e^{-\frac{r}{3a}} \\
\psi_{3,1,0} &= \psi_{3p_z} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \cos \theta \\
\psi_{3,1,|1|} &= \psi_{3p_x} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \sin \theta \cos \phi \\
\psi_{3,1,|1|} &= \psi_{3p_y} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \sin \theta \sin \phi \\
\psi_{3,2,0} &= \psi_{3d_{z^2}} &= \frac{1}{81} \left(\frac{1}{6\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-\frac{r}{3a}} (3 \cos^2 \theta - 1)
\end{aligned}$$

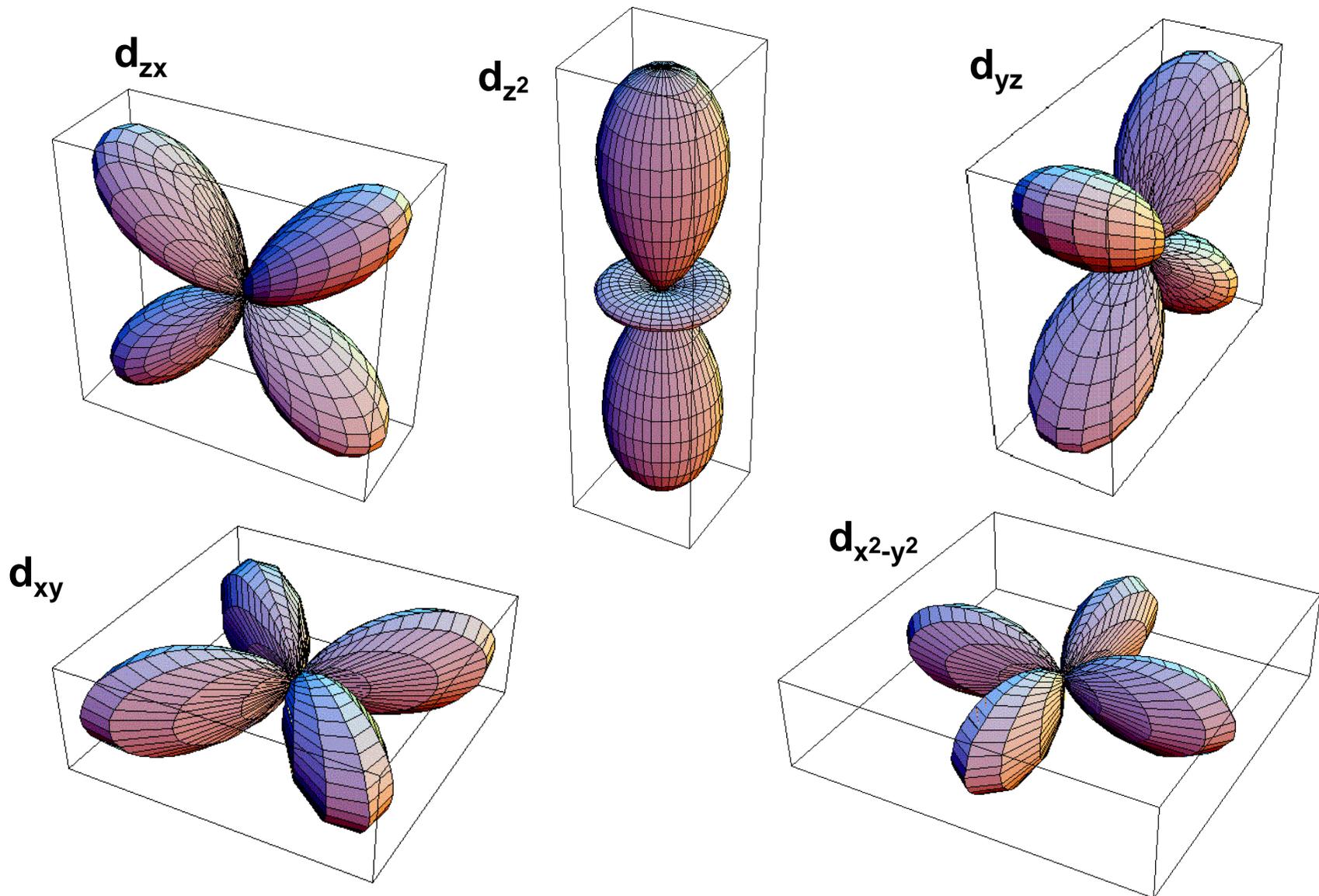
mit Bohrradius

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.52\text{\AA}$$

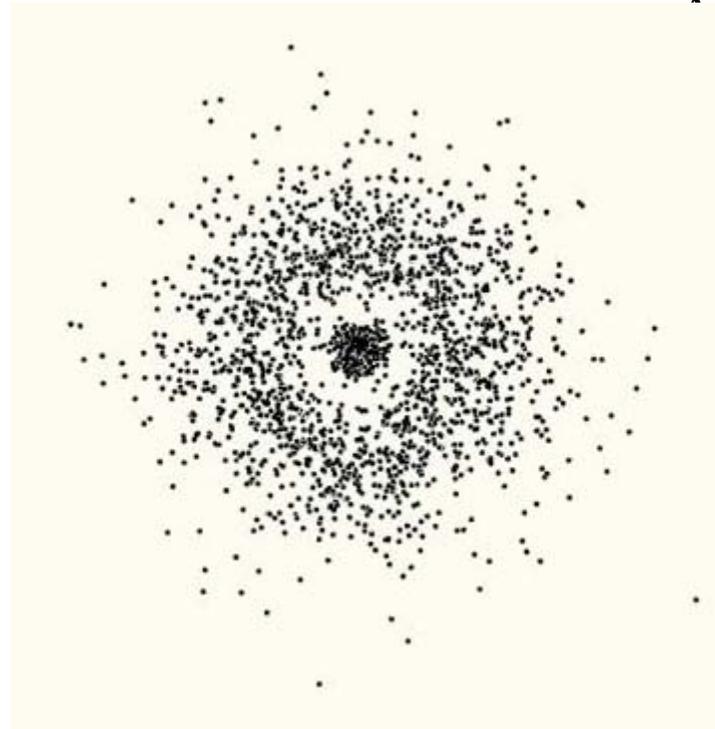
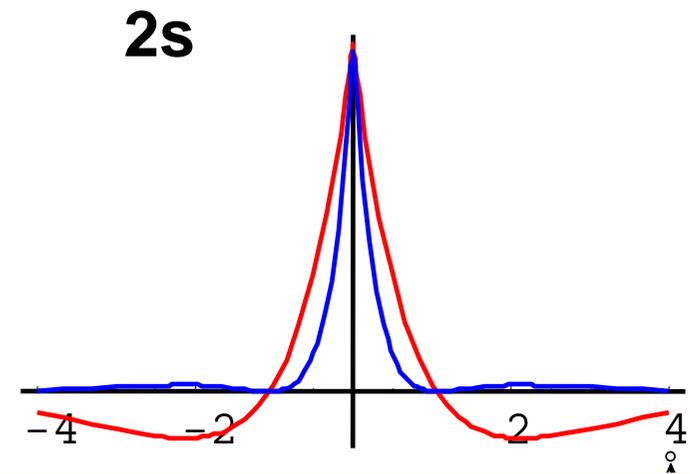
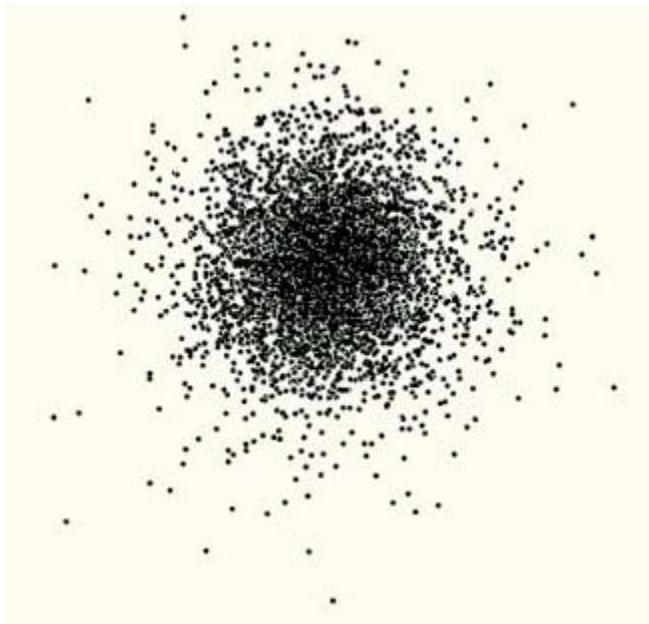
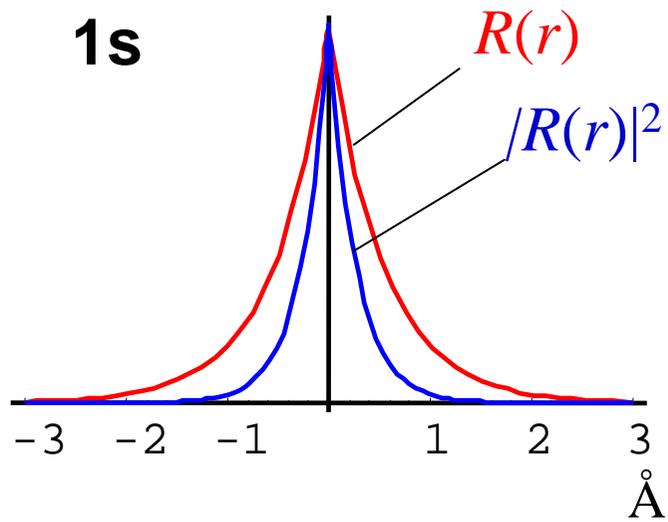
Orbitale Wasserstoffatom: Winkelanteil



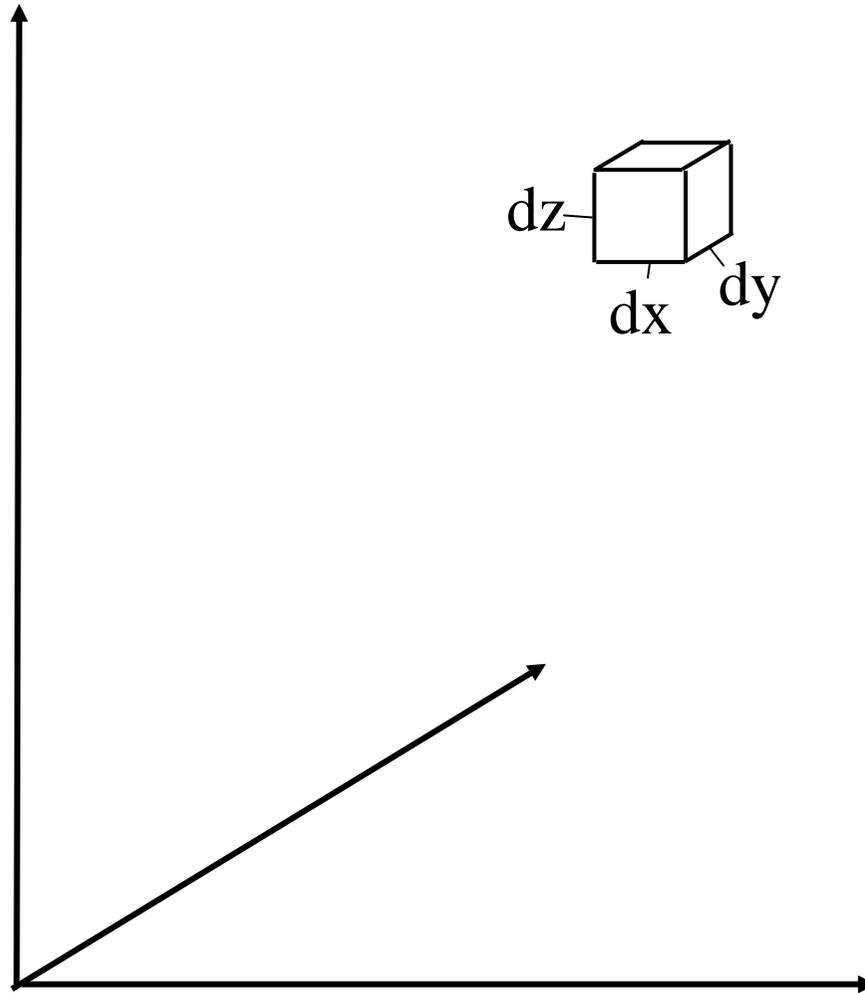
Orbitale Wasserstoffatom: Winkelanteil



Orbitale Wasserstoffatom: Radialanteil

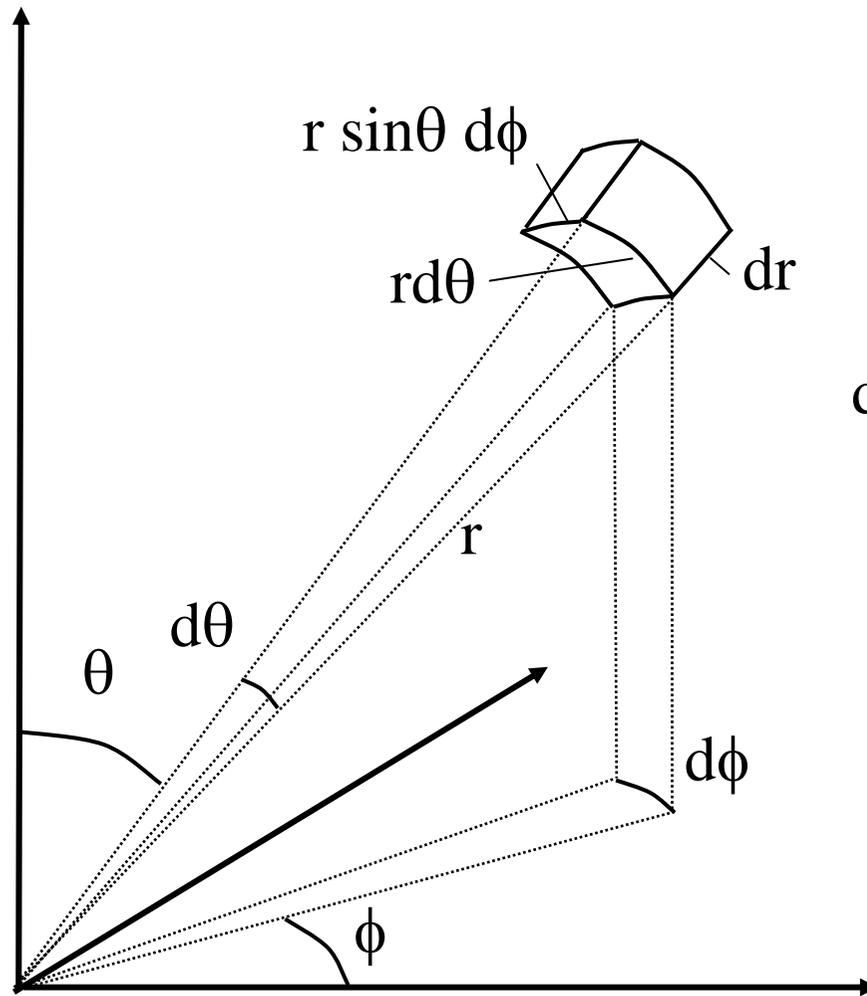


Integrieren in kartesischen Koordinaten



$$dV = dx dy dz$$

Integrieren in Kugelkoordinaten



$$dV = r^2 \sin\theta \, dr d\phi d\theta$$

Einelektronen-Atome

He^+ , Li^{2+}

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|r|}$$



Einelektron-Atome

Energien:

$$E_n = -\frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2} = -R_H \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

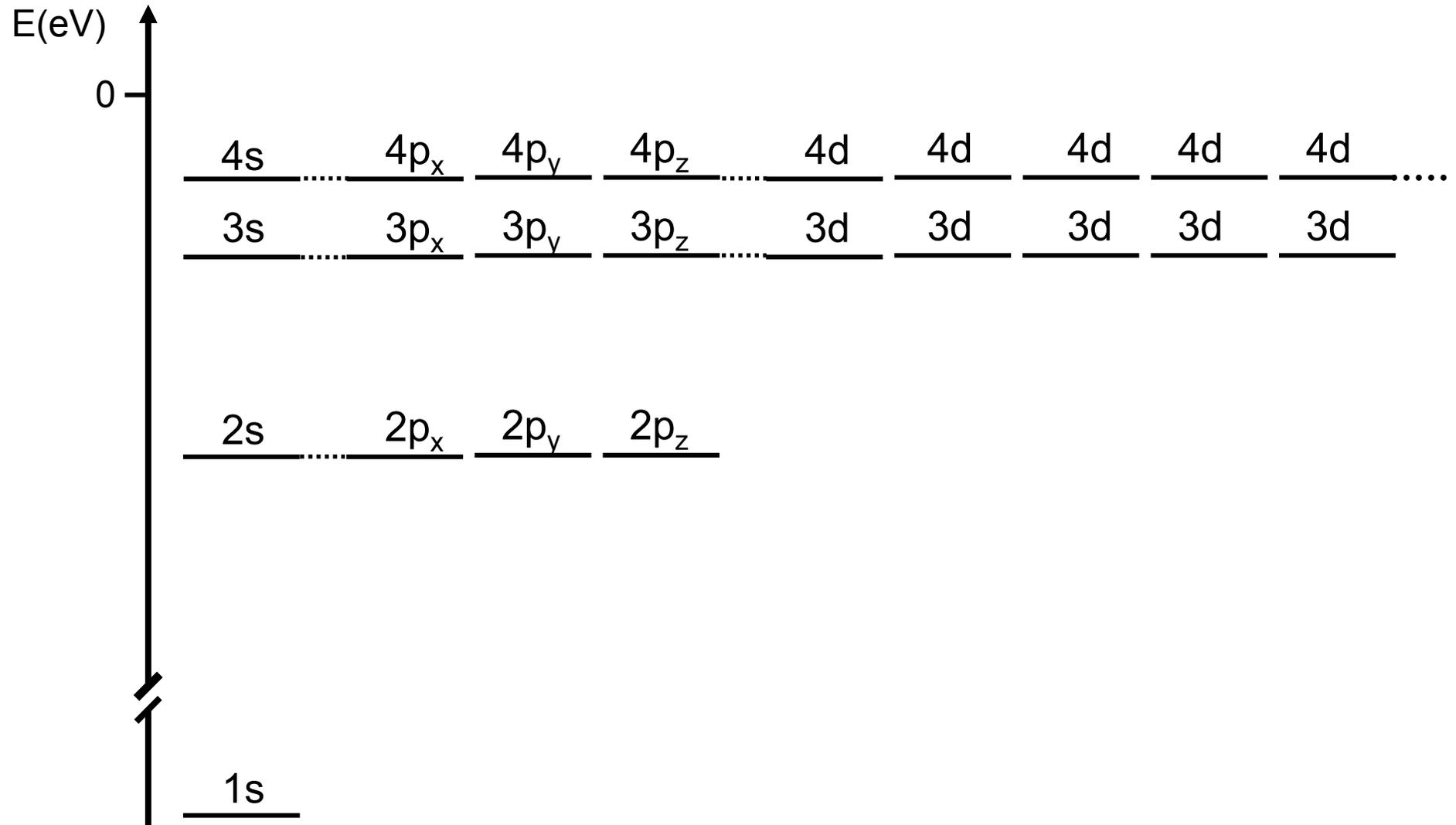
Wellenfunktionen:

$$\begin{aligned}\psi_{1,0,0} &= \psi_{1s} &= \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a}} \\ \psi_{2,0,0} &= \psi_{2s} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \\ \psi_{2,1,0} &= \psi_{2p_z} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos \theta \\ \psi_{2,1,|1|} &= \psi_{2p_x} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta \cos \phi \\ \psi_{2,1,|1|} &= \psi_{2p_y} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta \sin \phi\end{aligned}$$

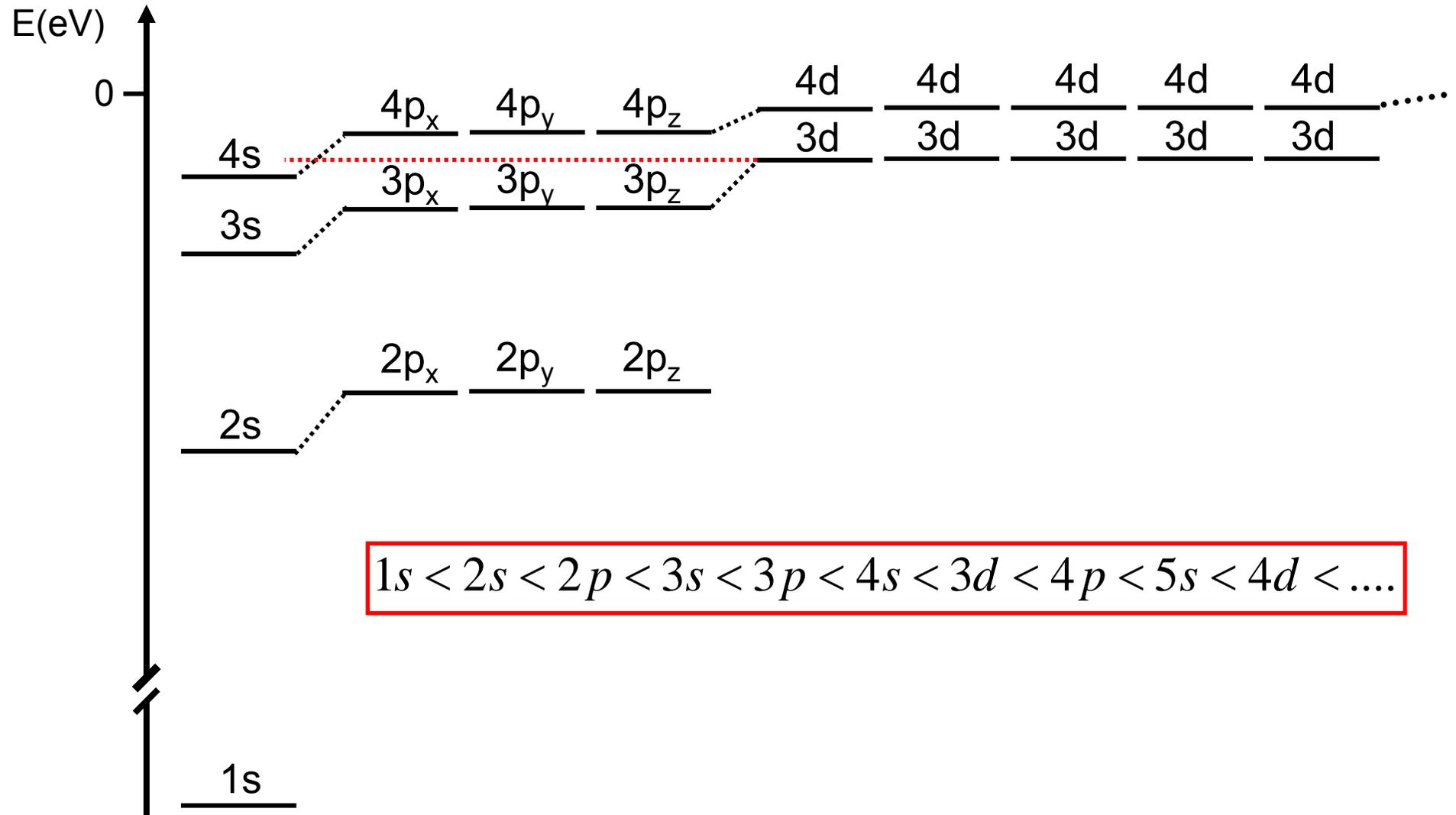
$$a = \frac{1}{Z} \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{me^2}$$

Aufbauprinzip Periodensystem

Energieniveaus im Wasserstoffatom



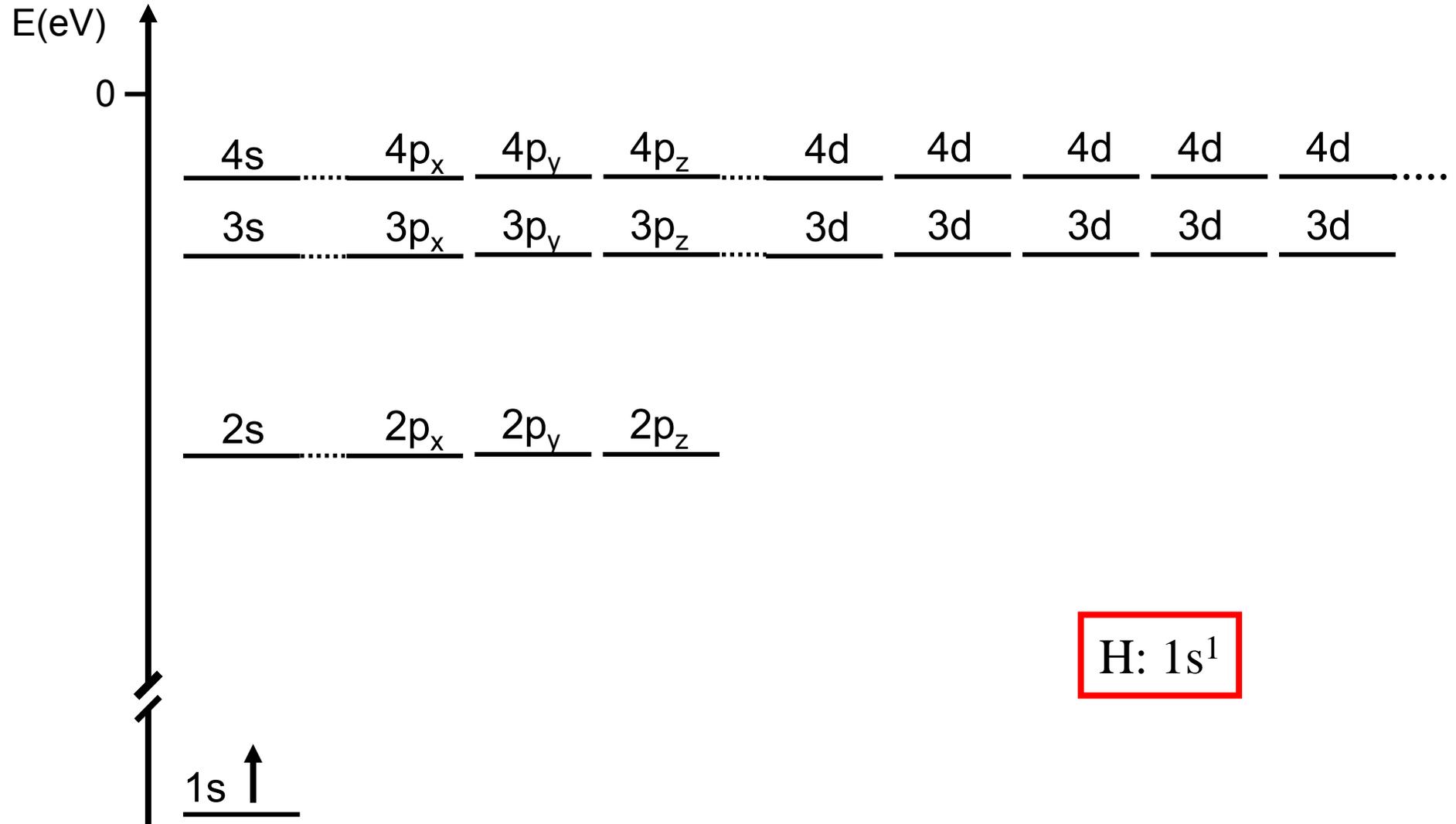
Energieniveaus in Mehrelektron-Atomen: Abschirmung



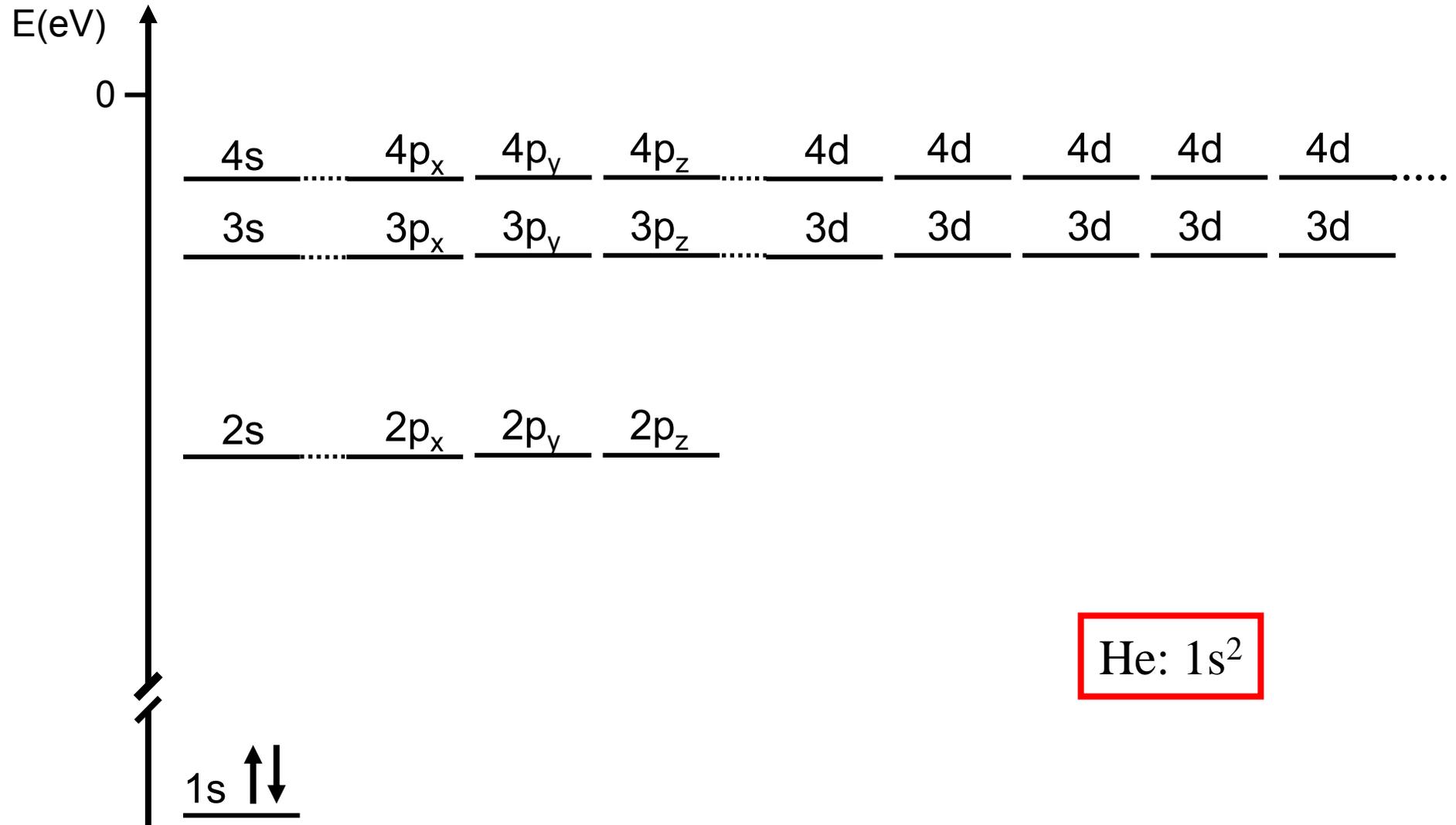
Das Aufbauprinzip

- Die Elektronen werden gemäss der energetischen Reihenfolge in die Orbitale eingefüllt.
- Pauliprinzip (Ausschliessungsprinzip): Je zwei Elektronen müssen sich in mindestens einer Quantenzahl n , l , m und s unterscheiden. Da es zwei Spinzustände $s=+1/2$, und $s=-1/2$ gibt, passen in jedes Orbital 2 Elektronen
- Hund'sche Regel: Wenn mehrere Orbitale gleicher Energie (entartete Orbitale) zur Besetzung zur Verfügung stehen, so wird eine Besetzung mit möglichst vielen Elektronen mit gleicher Spinquantenzahl bevorzugt

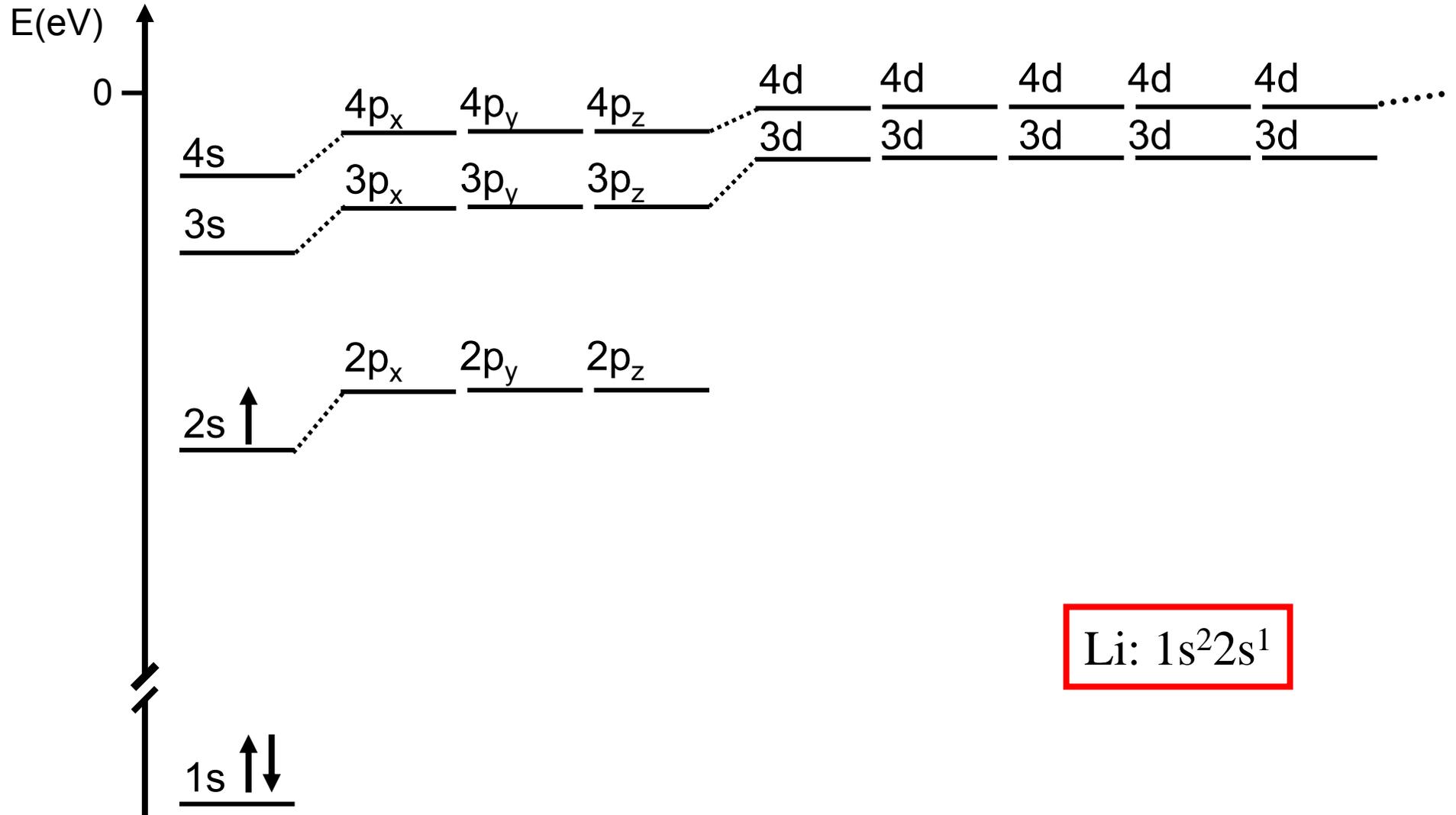
Elektronenkonfiguration



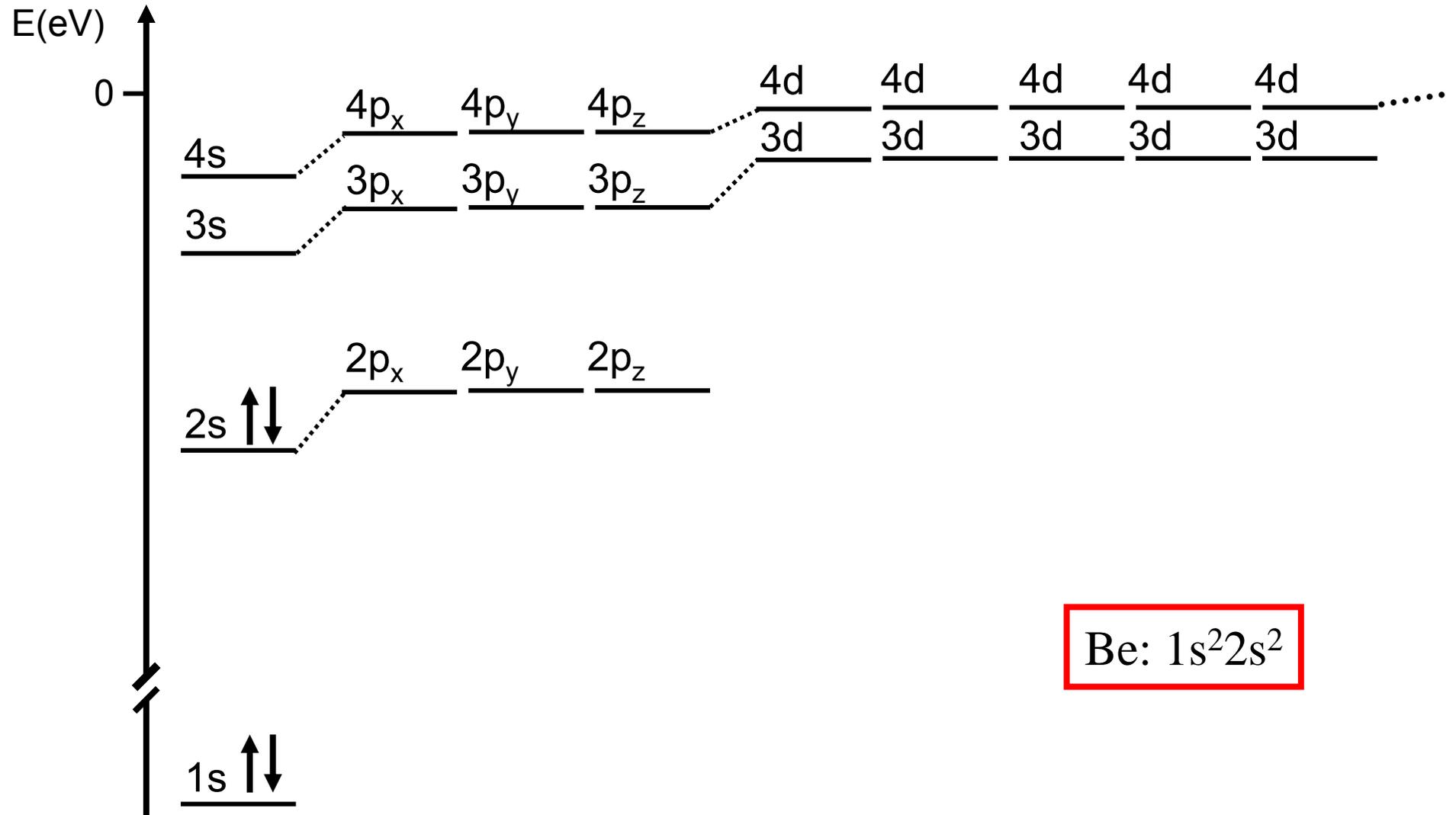
Elektronenkonfiguration



Elektronenkonfiguration

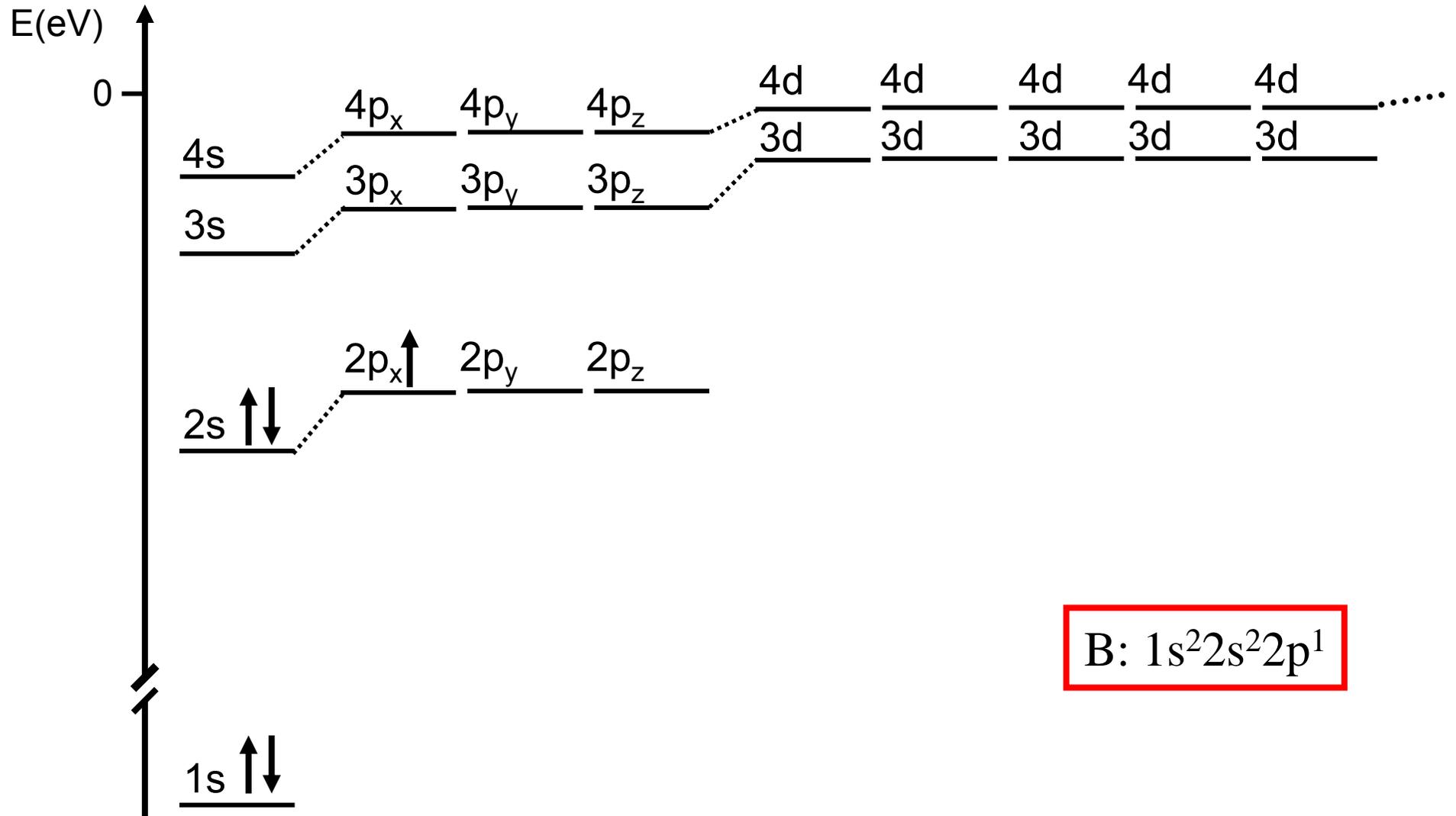


Elektronenkonfiguration



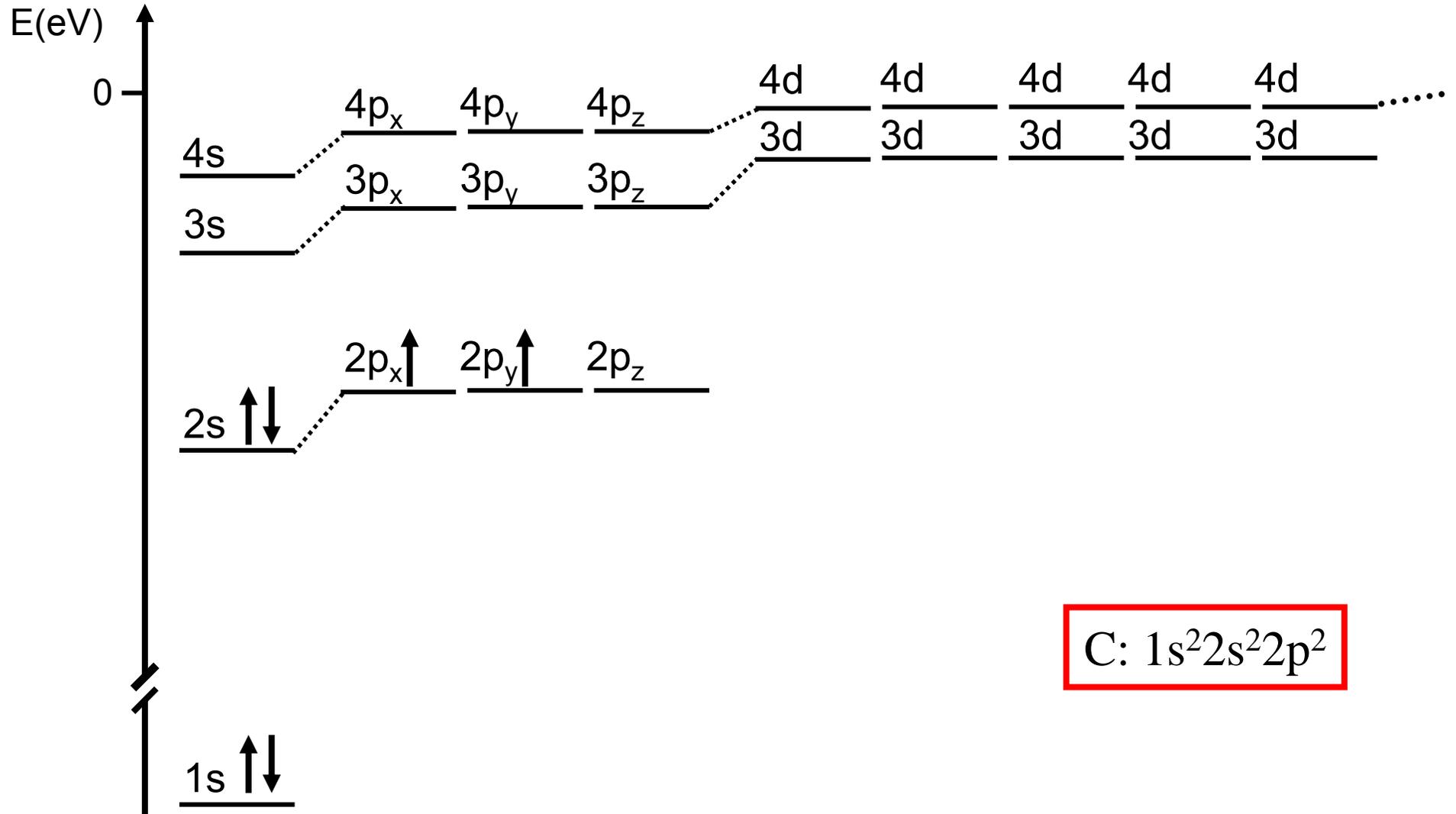
Be: $1s^2 2s^2$

Elektronenkonfiguration

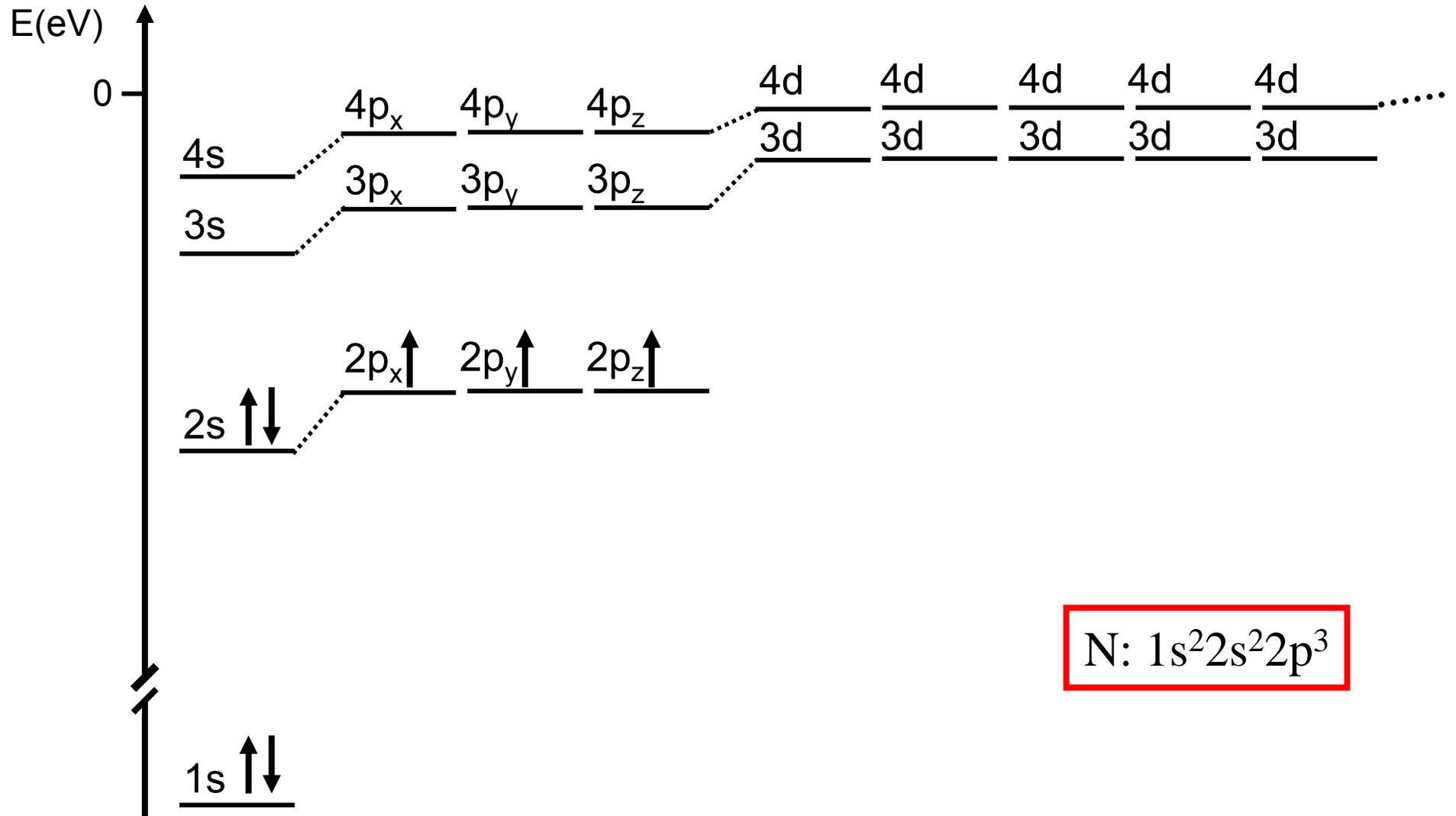


B: $1s^2 2s^2 2p^1$

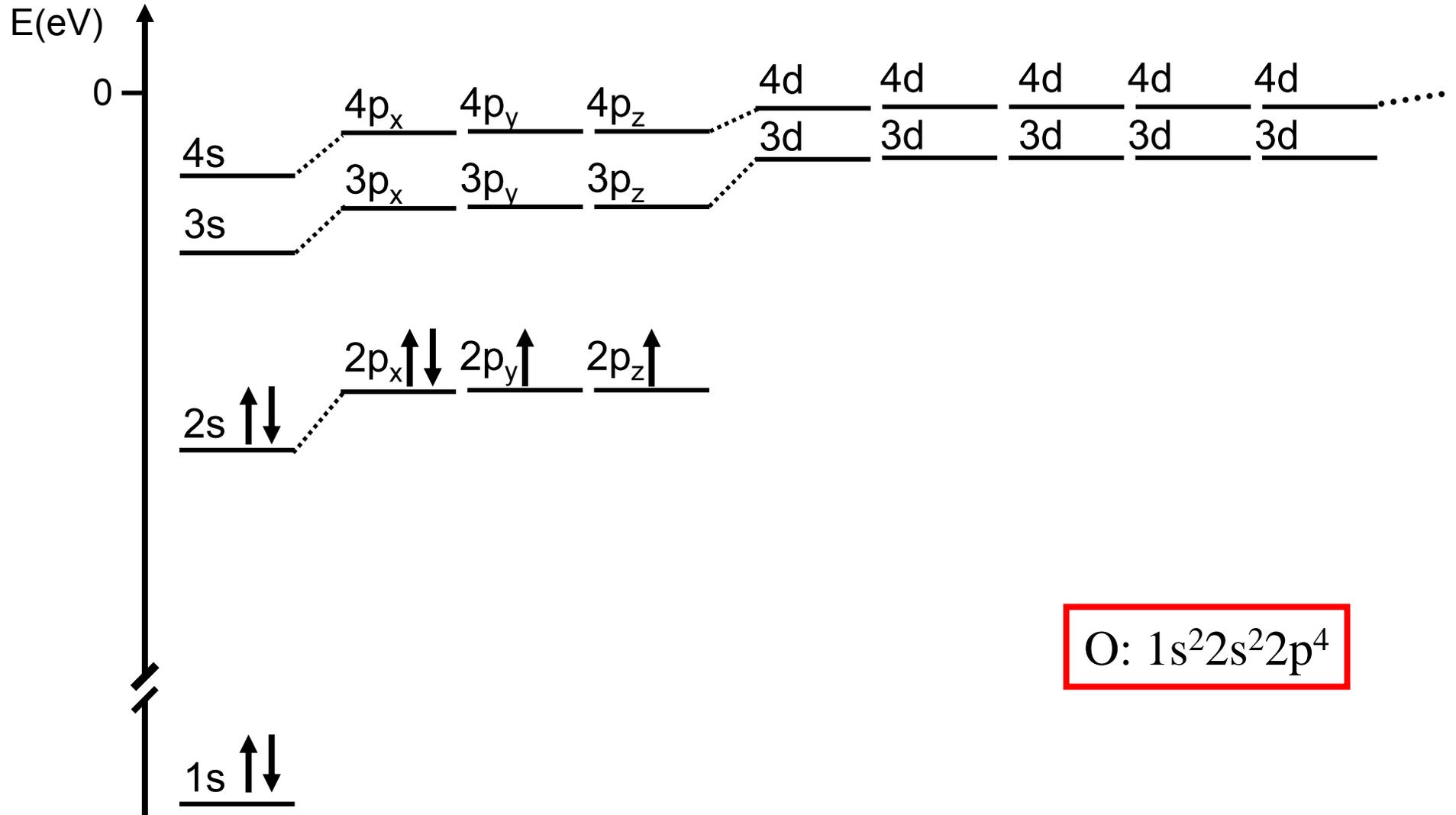
Elektronenkonfiguration



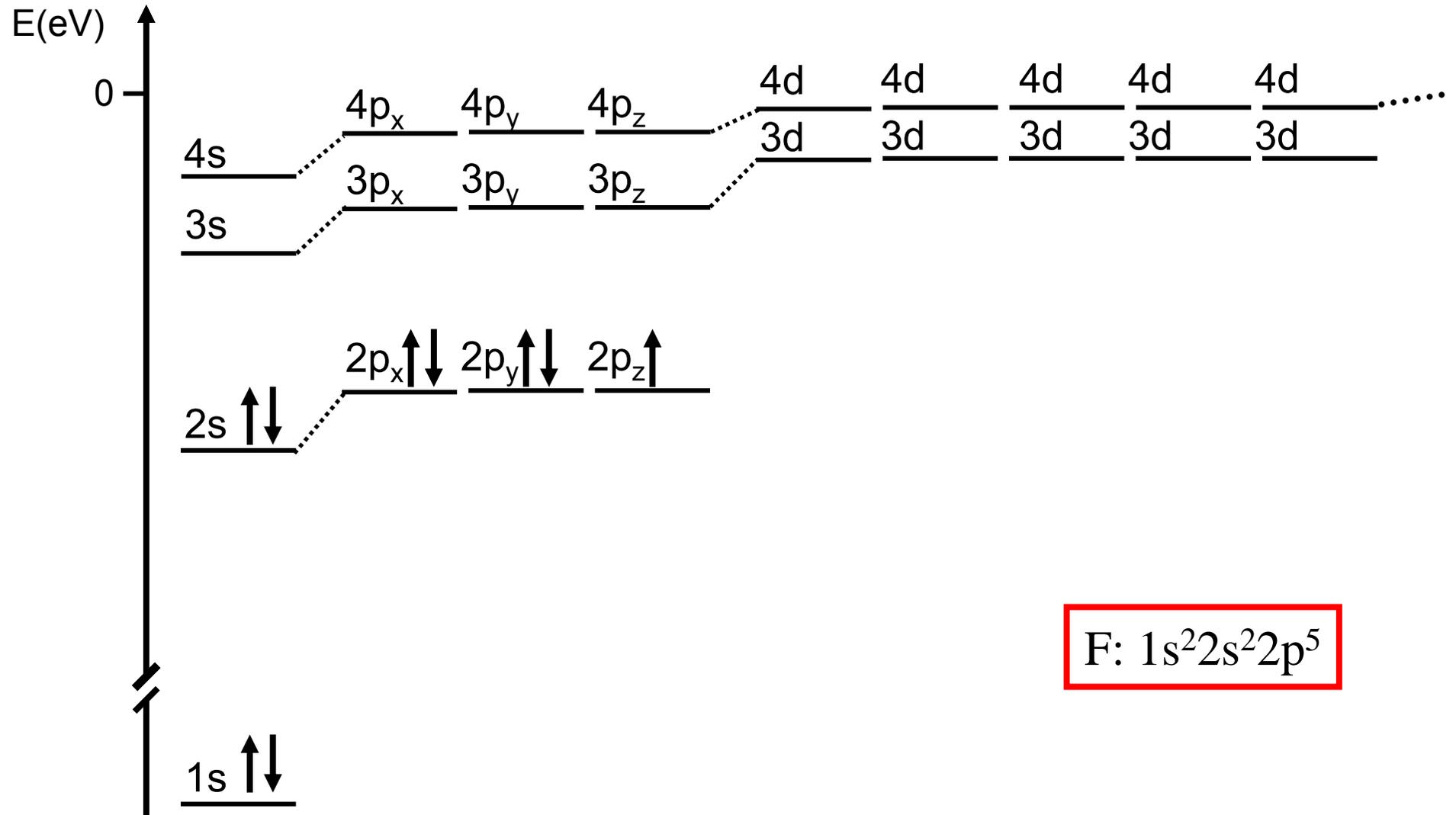
Elektronenkonfiguration



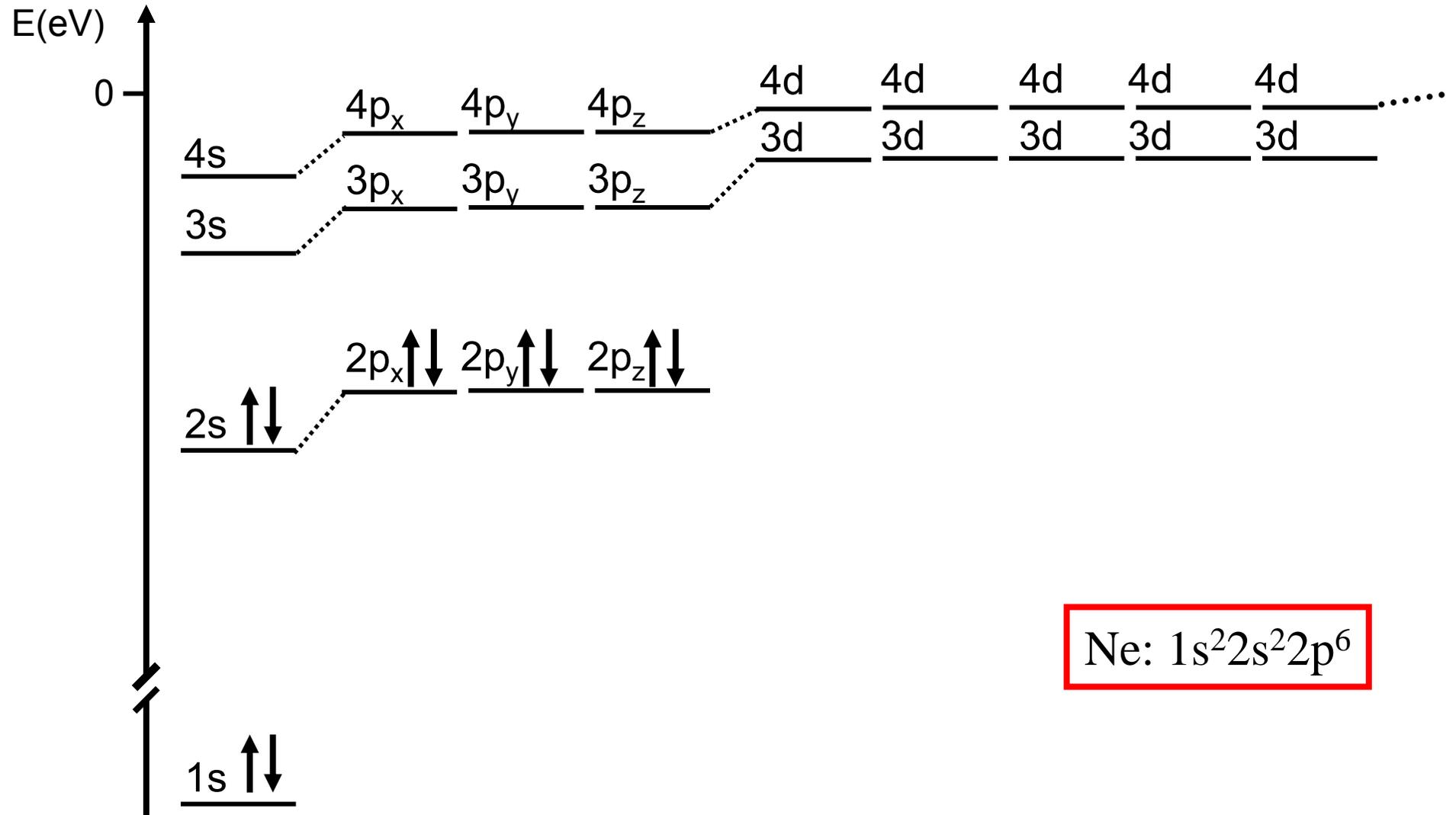
Elektronenkonfiguration



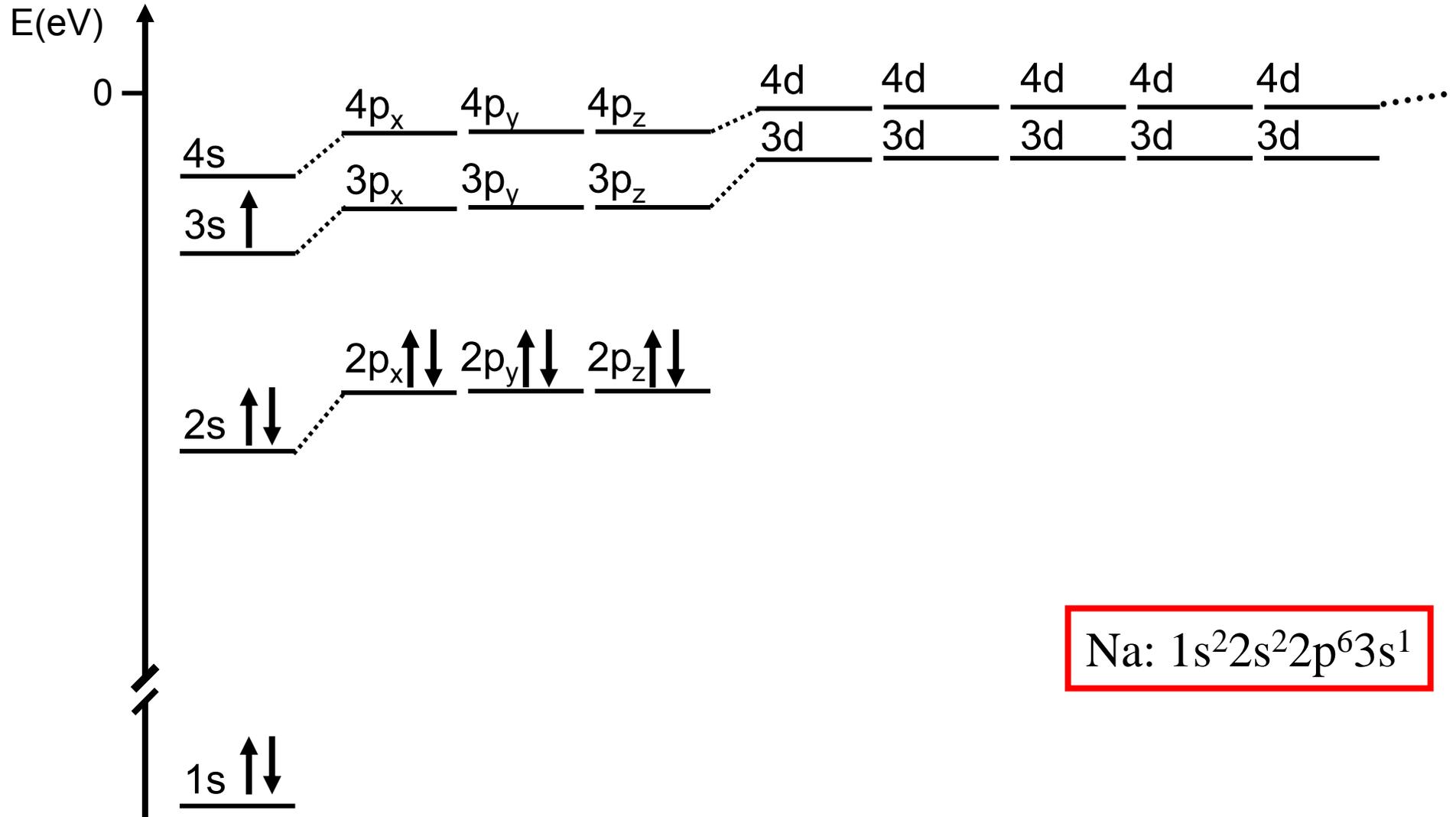
Elektronenkonfiguration



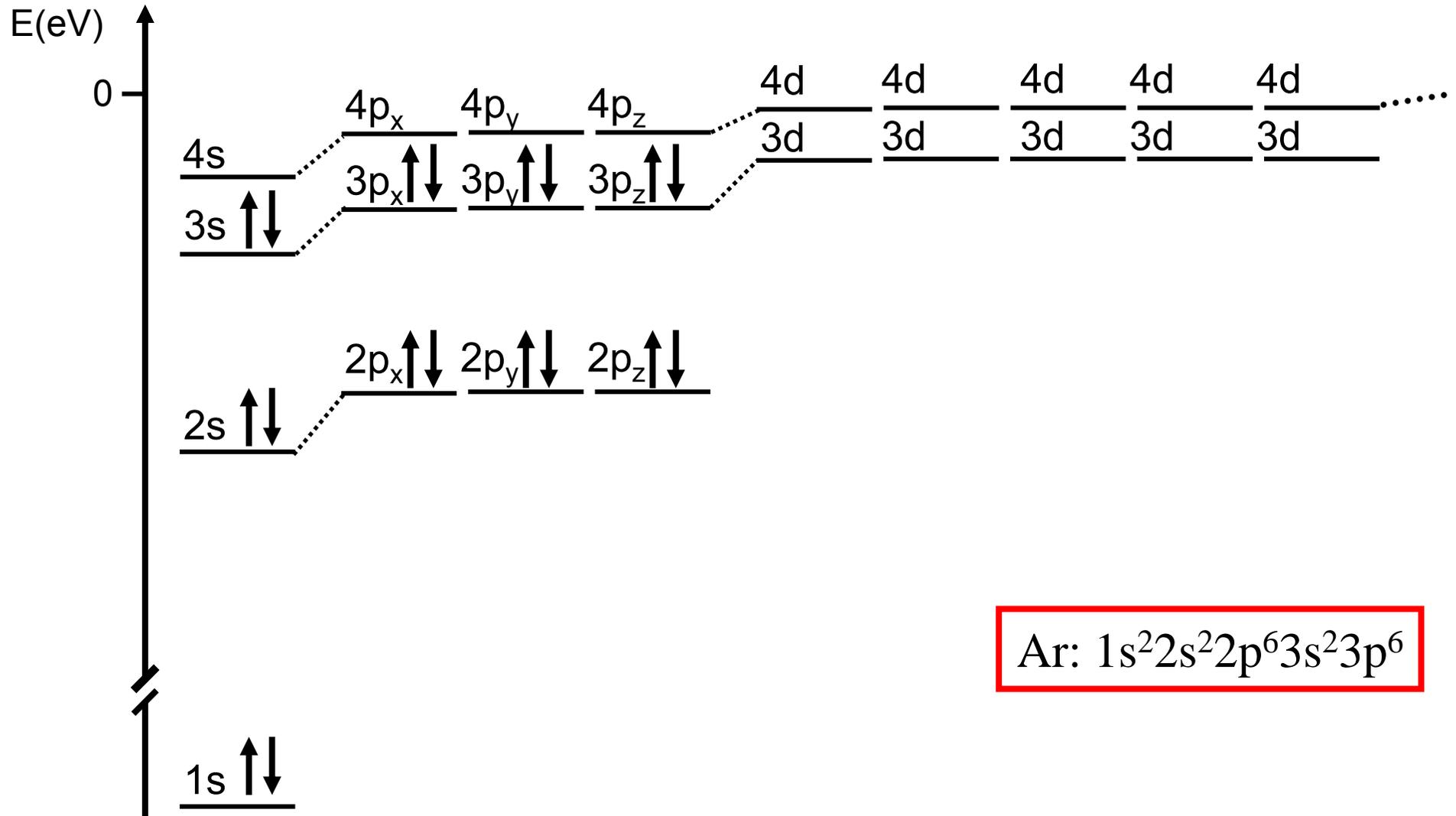
Elektronenkonfiguration



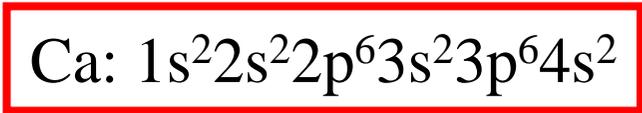
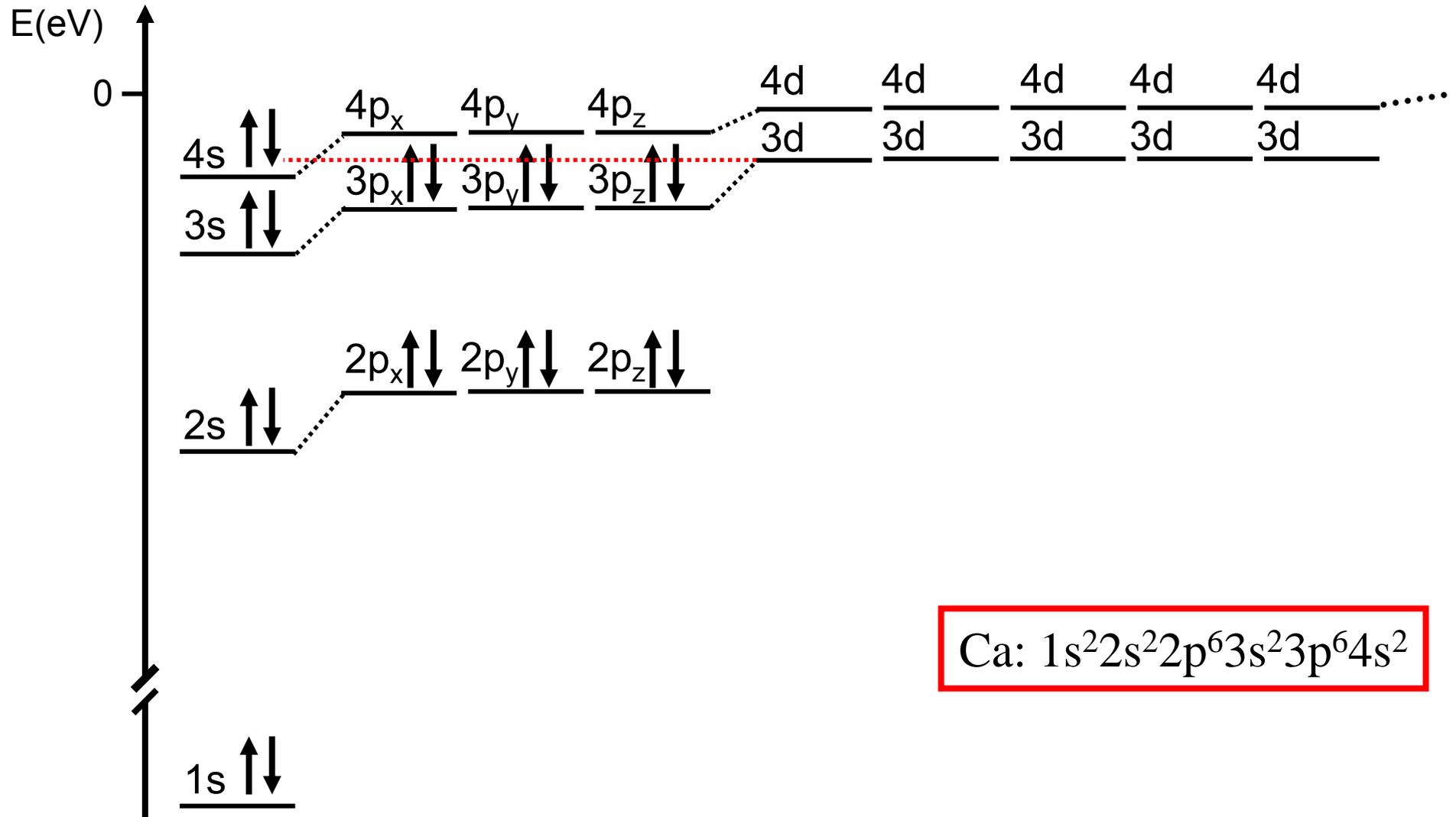
Elektronenkonfiguration



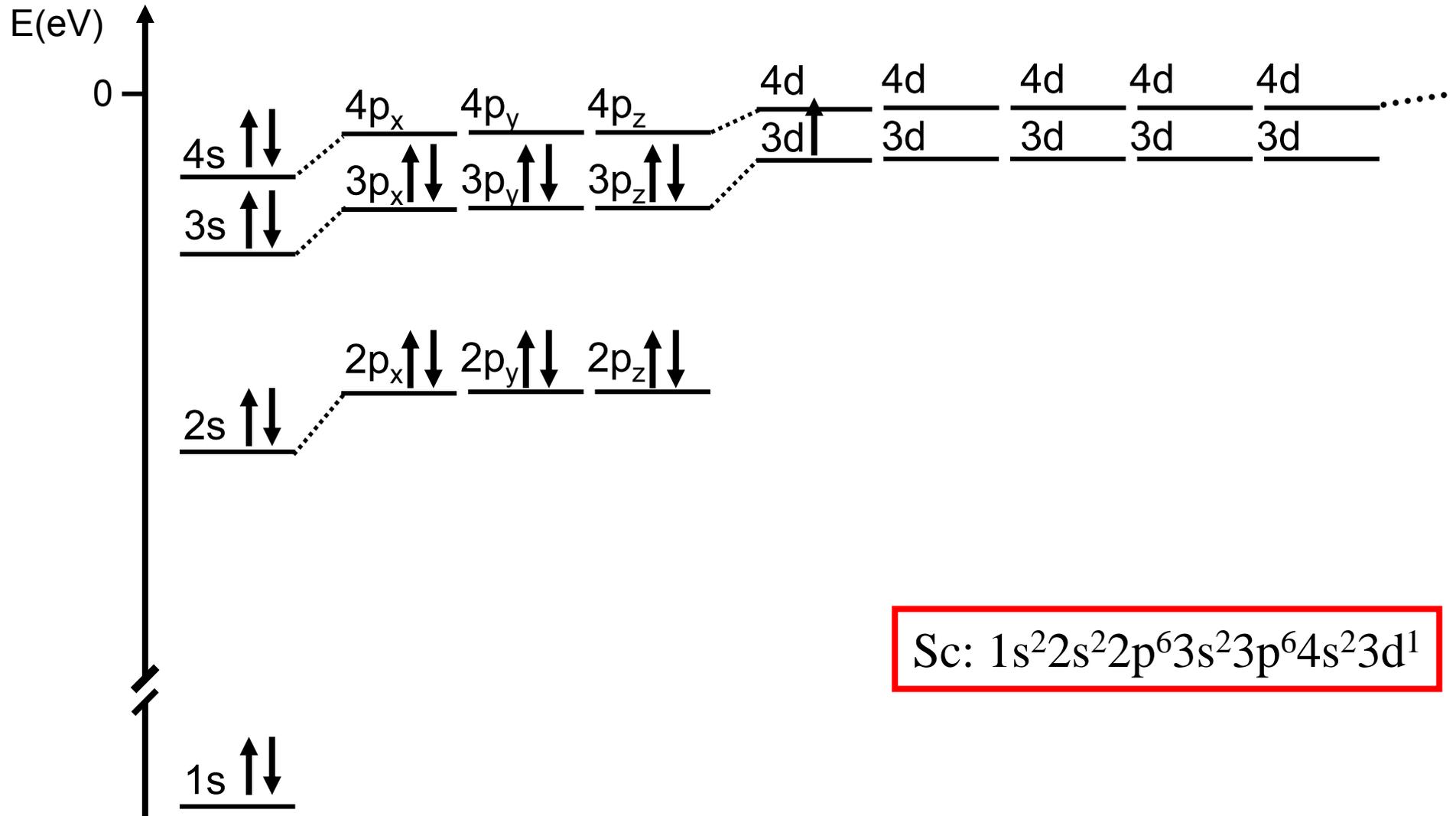
Elektronenkonfiguration



Elektronenkonfiguration

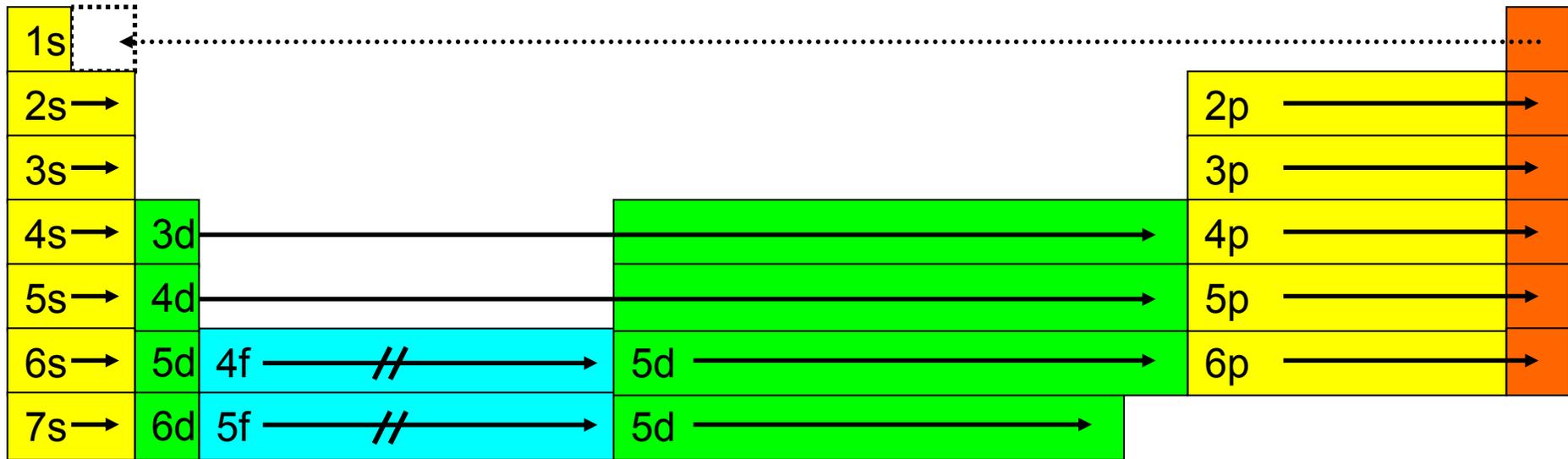


Elektronenkonfiguration



Sc: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$

Das Periodensystem



Edelgase



Übergangsmetalle

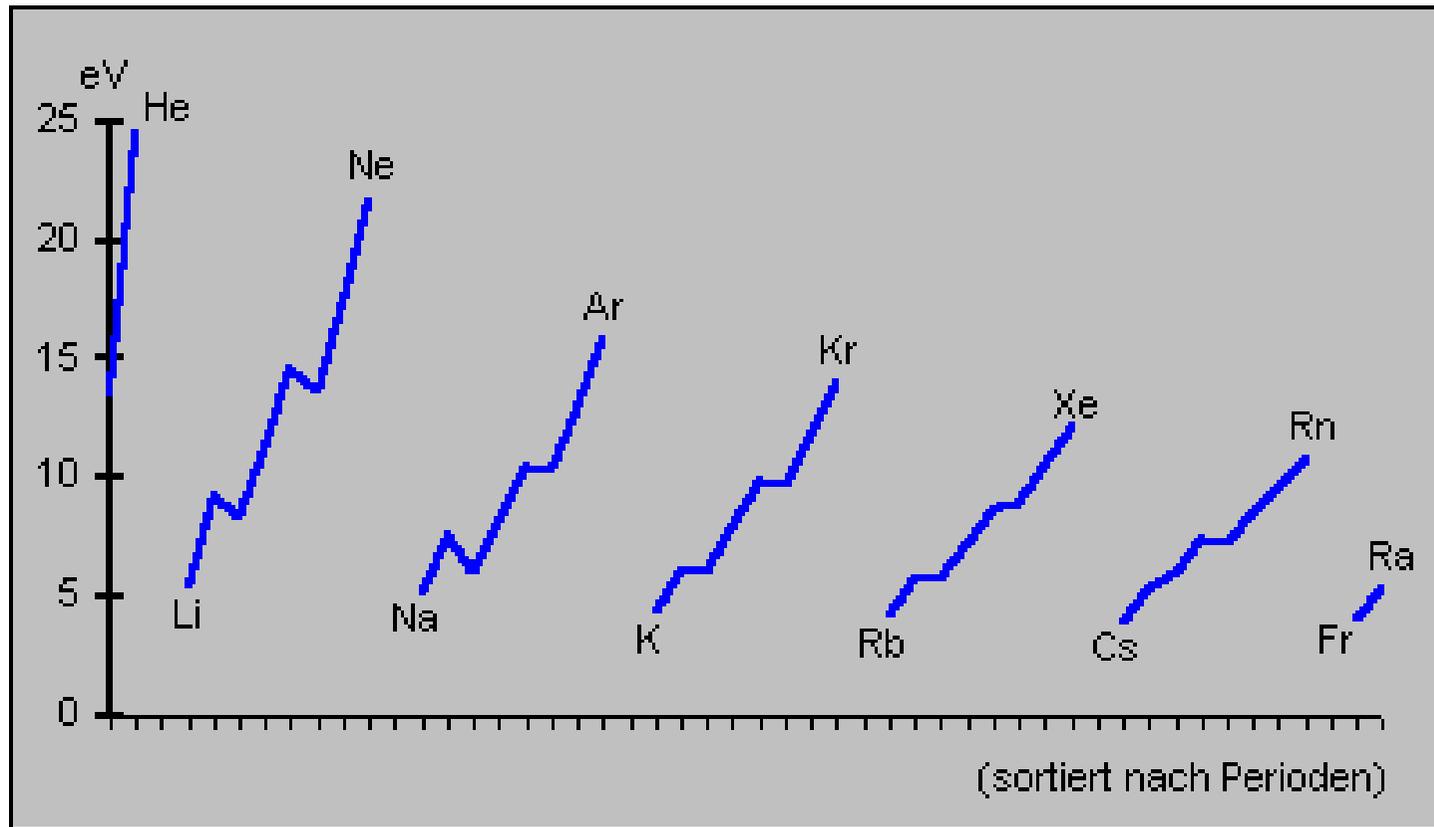


Hauptgruppenelemente



Lanthanoide und Actinoide

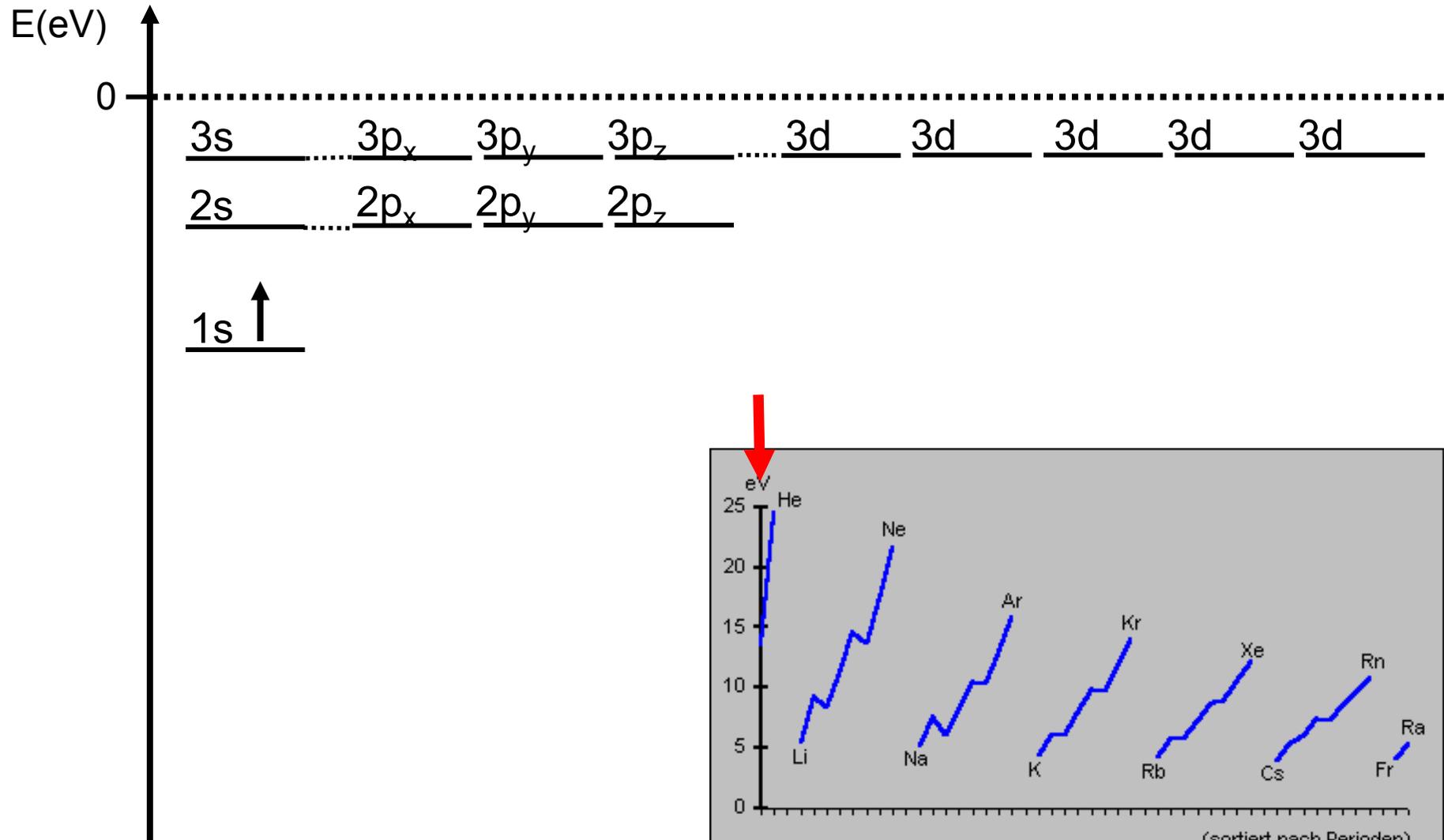
Ionisierungsenergie



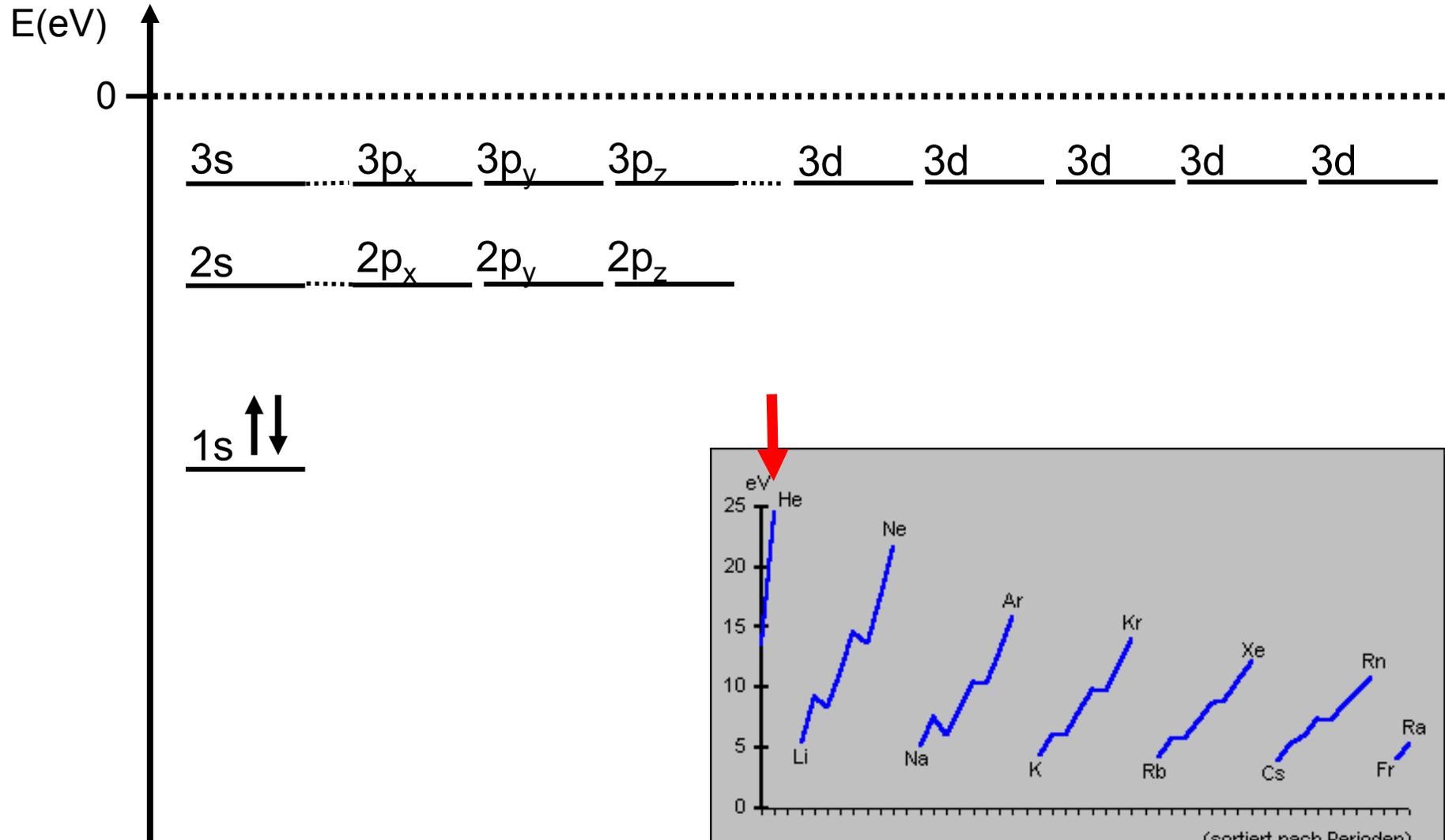
Periodizitäten der 1. Ionisierungsenergie der Hauptgruppen-Elemente

- Energie, die benötigt wird, um ein Elektron zu entfernen,
z.B: $\text{Mg(g)} + \text{Energie} \rightarrow \text{Mg}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$

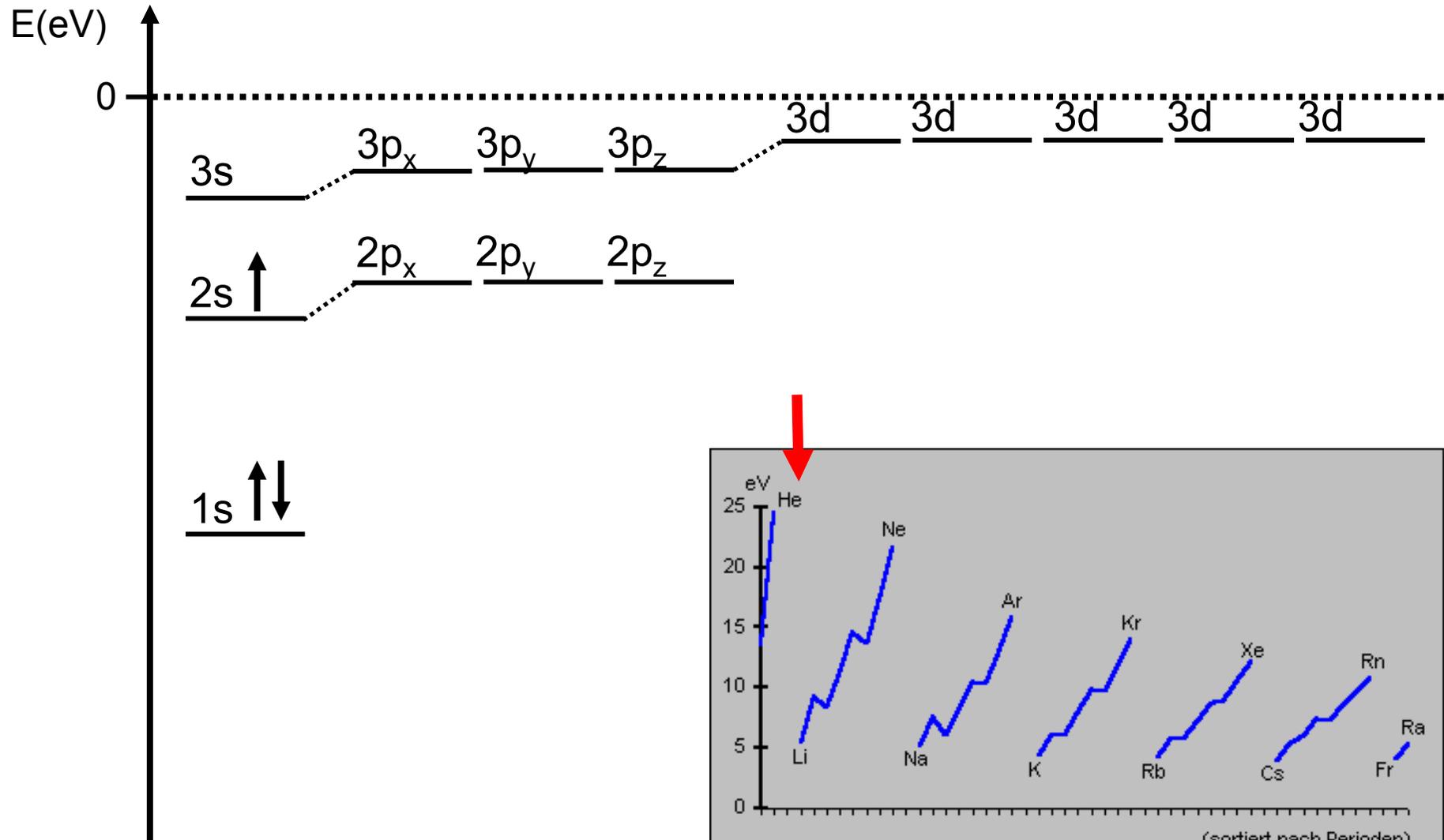
Elektronenkonfiguration



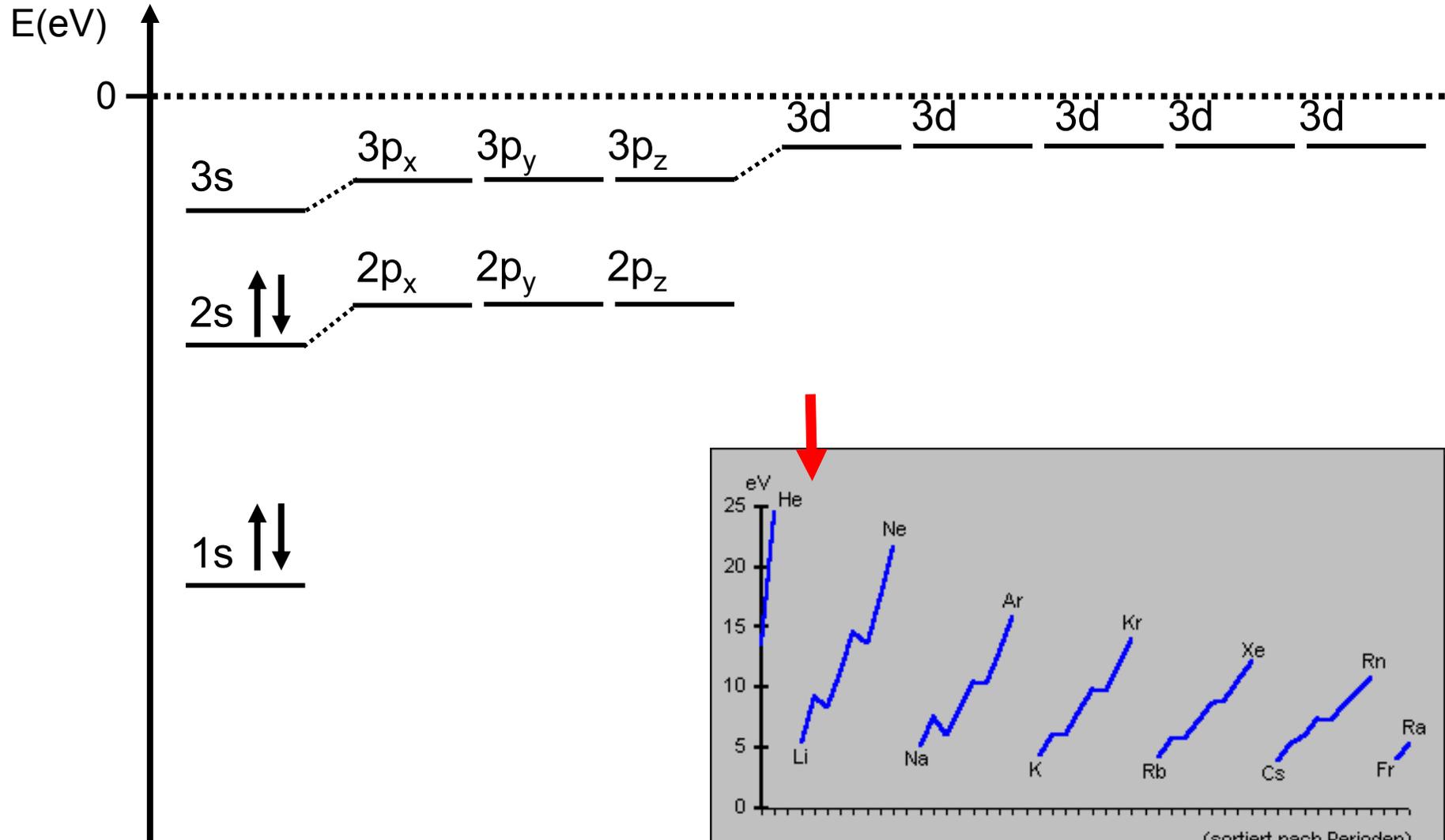
Elektronenkonfiguration



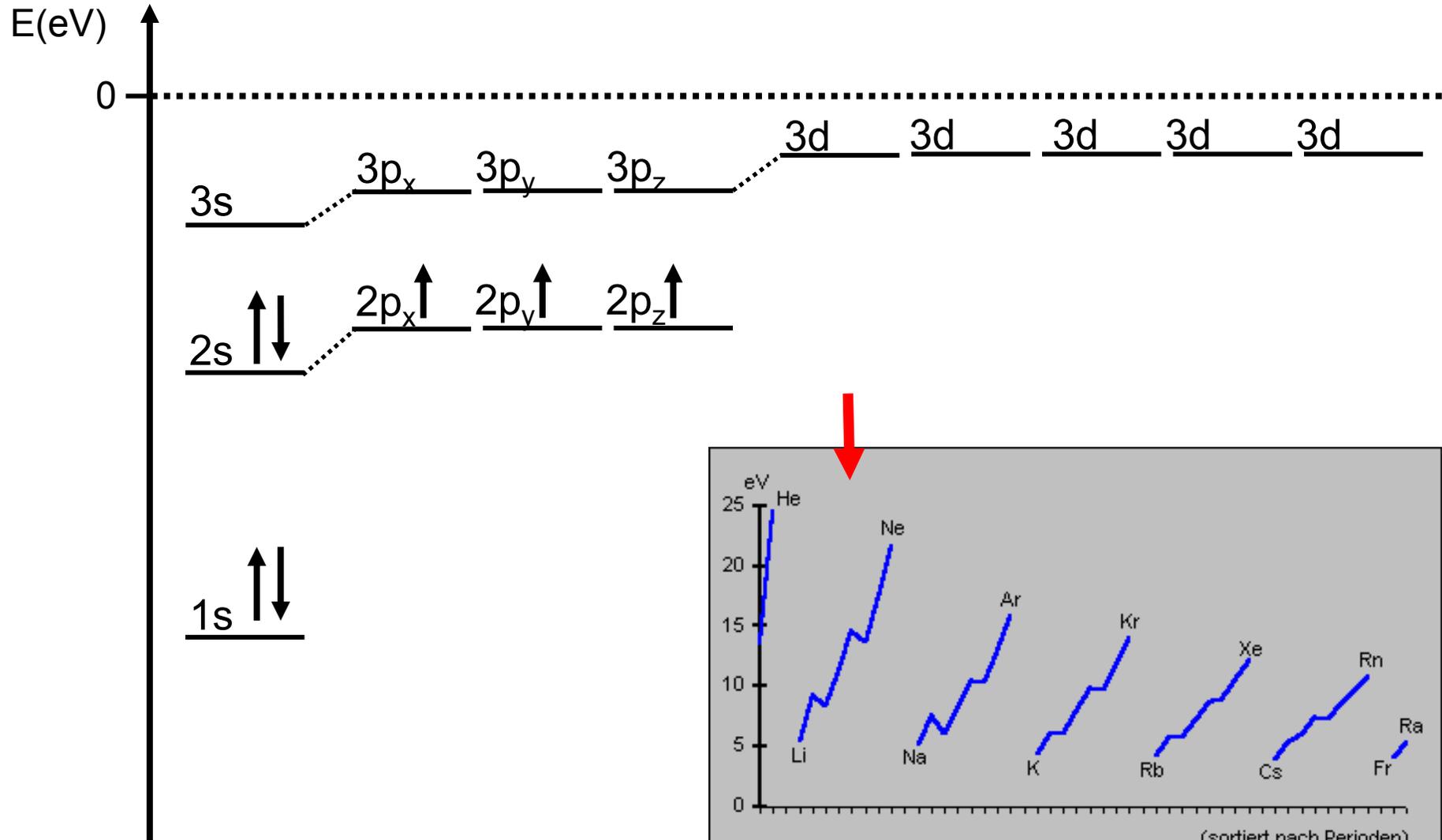
Elektronenkonfiguration



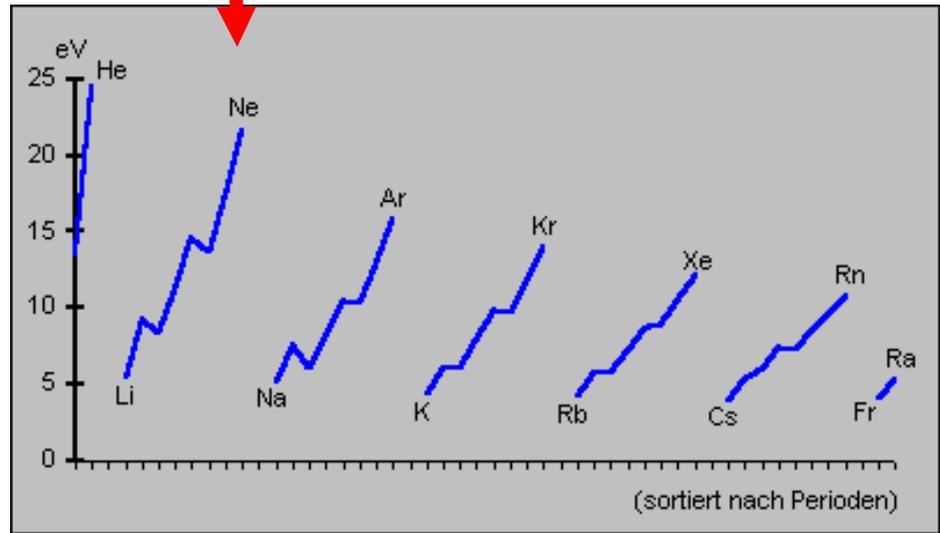
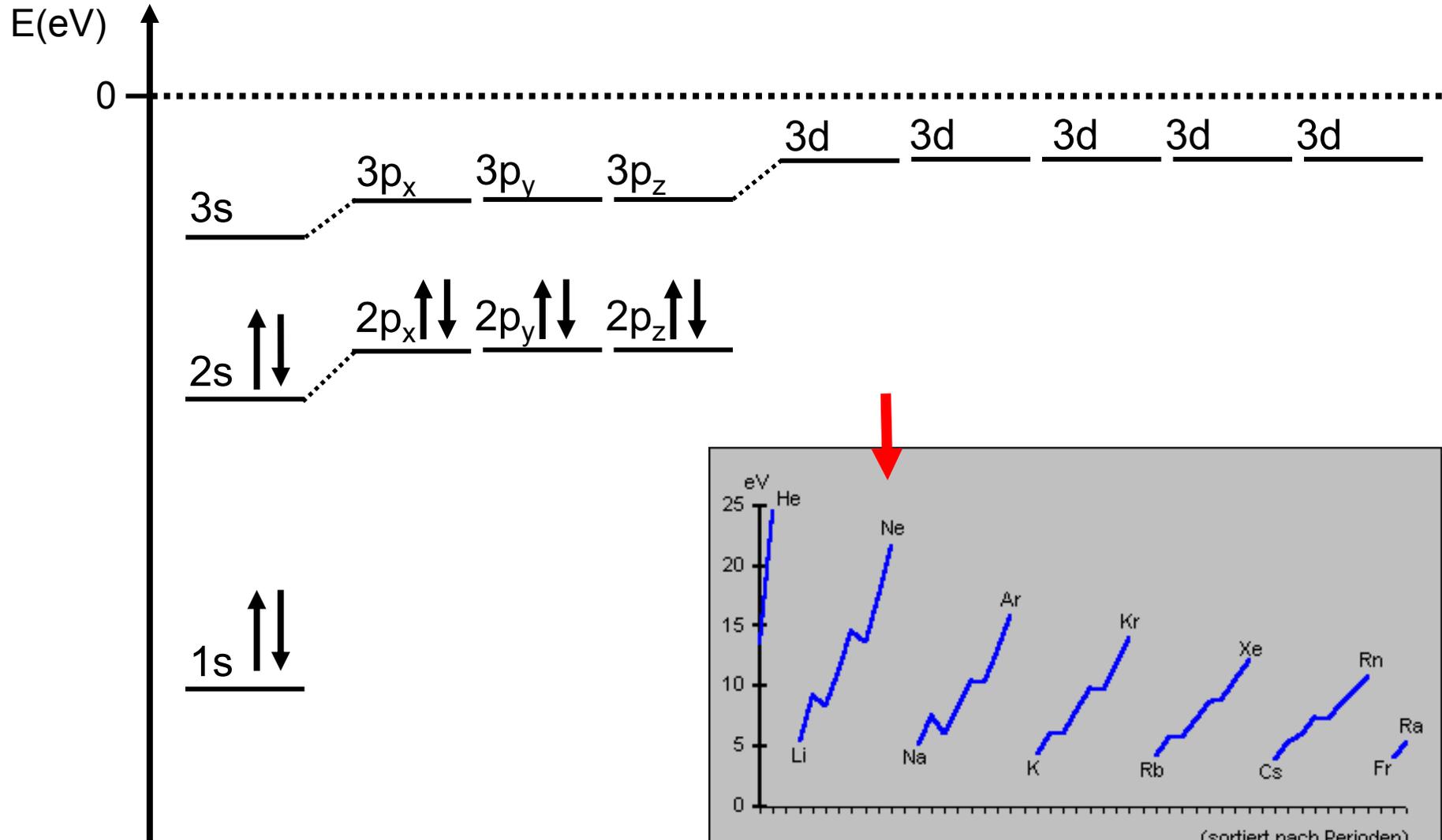
Elektronenkonfiguration



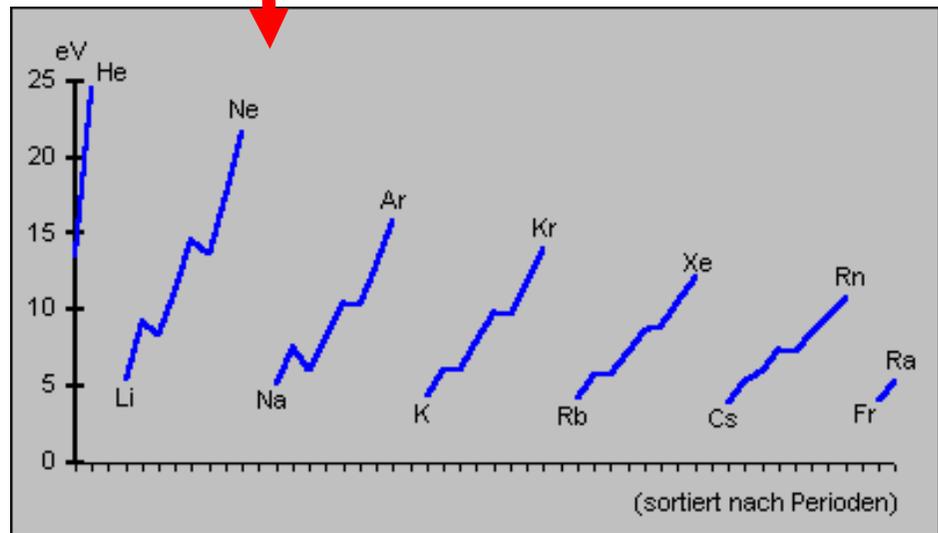
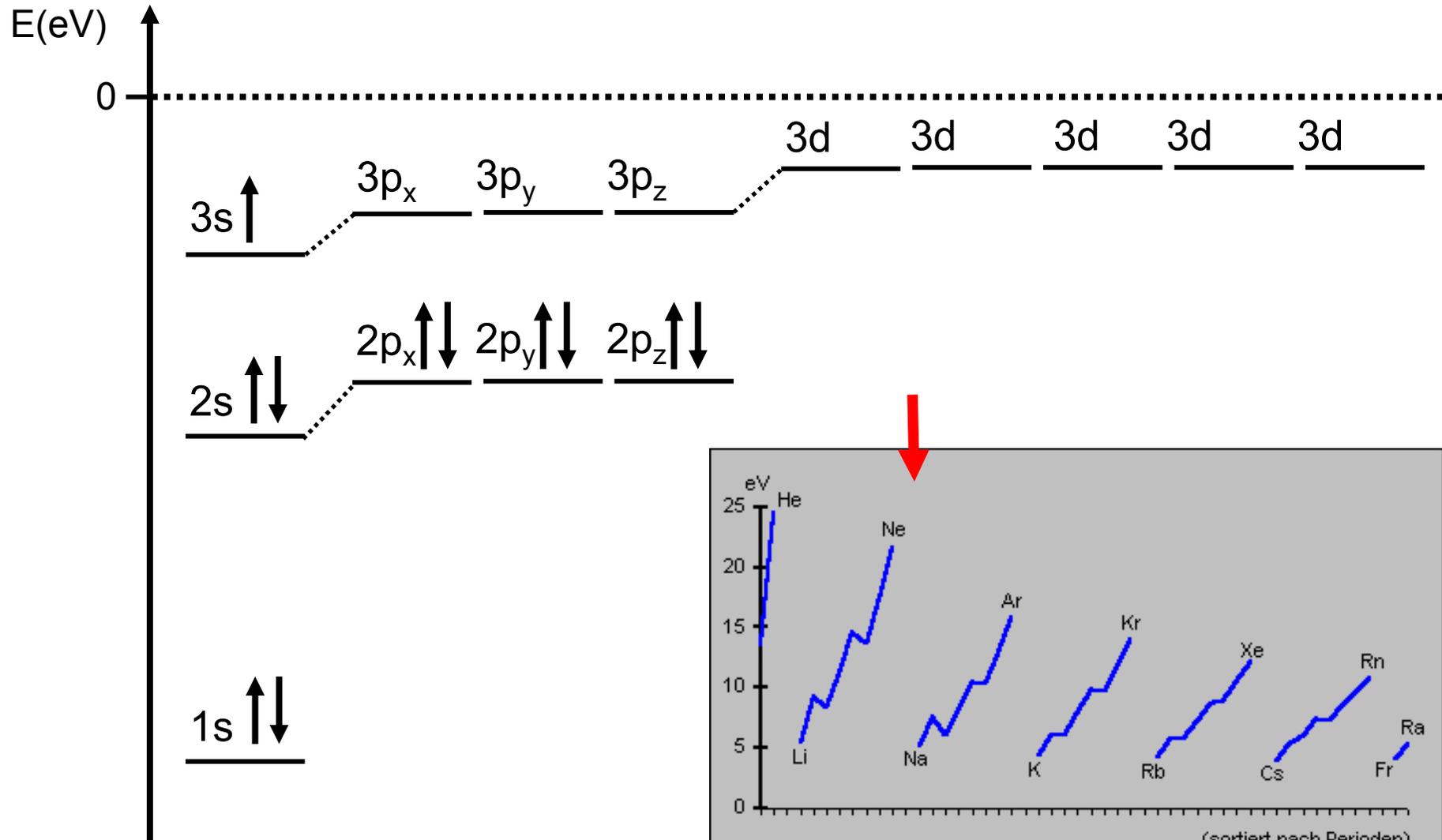
Elektronenkonfiguration



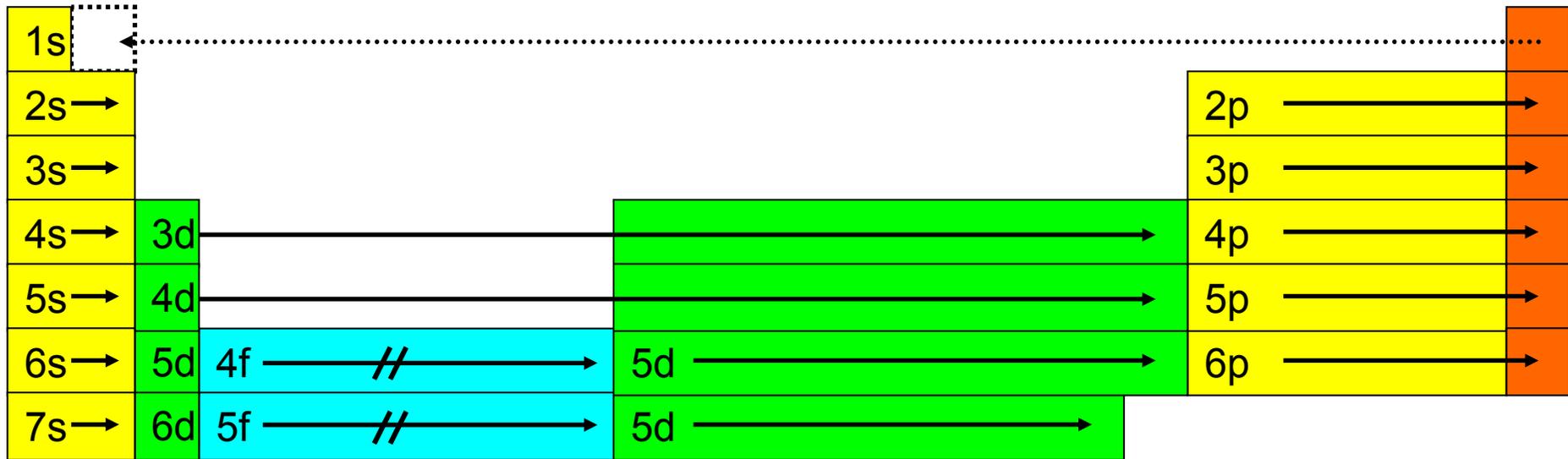
Elektronenkonfiguration



Elektronenkonfiguration



Das Periodensystem



Edelgase



Übergangsmetalle



Hauptgruppenelemente



Lanthanoide und Actinoide

Matrix-Darstellung der Quantenmechanik

SGL: $\hat{H} \psi(x) = E \psi(x)$

wähle Basis: $\{\varphi_i\}$ vollständig, im Prinzip unendlich viele Funktionen, idealerweise (aber nicht immer) orthonormal

Ansatz: $\psi = \sum_i c_i \varphi_i$ mit $c_i = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^* \psi dx$

Matrixdarstellung der SGL: $\overline{\overline{H}} \overline{c} = E \overline{c}$

mit $\overline{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$ $\overline{\overline{H}} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix}$ und $H_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j dx$

Wenn der Hamiltonoperator \hat{H} hermitesch ist (was er per Postulat immer ist), dann ist es auch die Hamiltonmatrix:

$$H_{ij} = H_{ji}^*$$

Wenn wir ferner als Basisfunktionen nur reell-wertige Basisfunktionen wählen (was wir immer tun werden), dann ist die Hamiltonmatrix symmetrisch:

$$H_{ij} = H_{ji}$$

Wichtiger Satz aus der linearen Algebra: Wenn eine n -dimensionale Matrix H symmetrisch (hermitesch) ist, dann besitzt sie genau n reell-wertige Eigenwerte (die u. U. entartet sein können), und die Eigenvektoren sind orthonormal.

Die Matrix C , deren Spalten die n orthonormalen Eigenvektoren sind:

$$\overline{\overline{C}} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots \\ c_{21} & c_{22} & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix}$$

ist unitär:

$$\overline{\overline{C}}^{-1} = \overline{\overline{C}}^T$$

Dann wird:

$$\overline{\overline{C}}^T \overline{\overline{H C}} = \overline{\overline{E}}$$

H₂⁺-Molekül

Atkins Kap. 14

H₂⁺ Molekül

Hamiltonian:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

Schrödingergleichung:

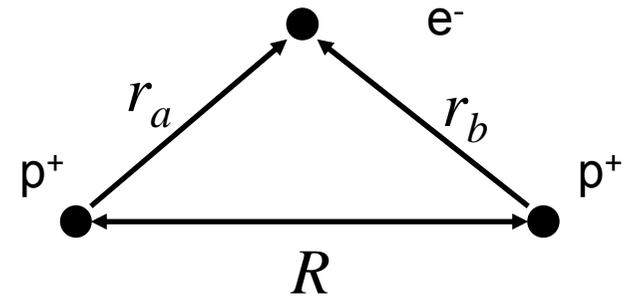
$$\hat{H}\psi = \epsilon\psi$$

bzw.:

$$\hat{H}'\psi = \left(\epsilon - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \right) \psi \equiv \epsilon'\psi$$

mit

$$\hat{H}' = -\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b}$$





Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)

Schrödingergleichung \rightarrow Operatorgleichung/Differentialgleichung:

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi$$

Atomorbitale als Basis:
$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i$$

Entwickeln in dieser Basis \Rightarrow Matrizen-Eigenwertgleichung

$$\overline{\overline{H}}\overline{\overline{c}} = \varepsilon\overline{\overline{S}}\overline{\overline{c}}$$

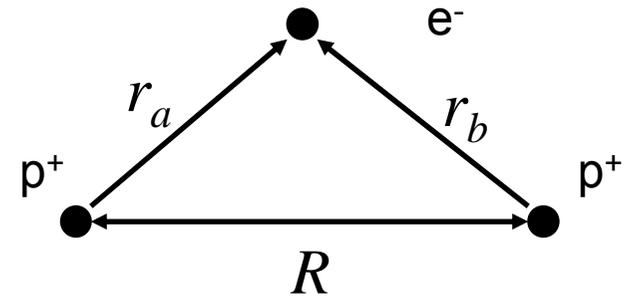
mit

$$H_{ij} = \int d^3x \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j \quad \text{Hamiltonmatrix}$$

$$S_{ij} = \int d^3x \varphi_i^* \varphi_j \quad \text{Überlappmatrix}$$

Hamiltonian:

$$\hat{H}' = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b}$$



Versuchsfunktionen (Basis): $\psi = c_a \varphi_{1s}^{(a)} + c_b \varphi_{1s}^{(b)}$

Entwickeln in dieser Basis \Rightarrow verallgemeinerte Eigenwertgleichung

$$\sum_{j=a,b} (H_{kj} - \epsilon S_{kj}) c_j = 0 \quad \text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} H_{aa} - \epsilon S_{aa} & H_{ab} - \epsilon S_{ab} \\ H_{ba} - \epsilon S_{ba} & H_{bb} - \epsilon S_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

deren nichttriviale Lösungen sind:

$$\det \begin{vmatrix} H_{aa} - \epsilon S_{aa} & H_{ab} - \epsilon S_{ab} \\ H_{ba} - \epsilon S_{ba} & H_{bb} - \epsilon S_{bb} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{Sekulardeterminante}$$

mit den Überlappintegralen:

$$S_{aa} = \int d^3x \varphi_{1s}^{(a)} \varphi_{1s}^{(a)}$$

$$S_{bb} = \int d^3x \varphi_{1s}^{(b)} \varphi_{1s}^{(b)} = 1$$

$$S_{ab} = \int d^3x \varphi_{1s}^{(a)} \varphi_{1s}^{(b)} = S$$

S Überlappintegral

$$S = e^{-R/a} \left(1 + \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right)$$

$$S_{ab} = S_{ba}$$

und den Matrixelementen des Hamiltonian:

$$\begin{aligned}
 H_{aa} &= \int d^3x \varphi_{1s}^{(a)} \hat{H} \varphi_{1s}^{(a)} \\
 &= \int d^3x \varphi_{1s}^{(a)} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b} \right) \varphi_{1s}^{(a)} \\
 &= \int d^3x \varphi_{1s}^{(a)} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a} \right) \varphi_{1s}^{(a)} + \int d^3x \varphi_{1s}^{(a)} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b} \right) \varphi_{1s}^{(a)} \\
 &= -R_h + \int d^3x \varphi_{1s}^{(a)} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b} \right) \varphi_{1s}^{(a)} = -R_h + I
 \end{aligned}$$

I Coloumbintegral

$$I = -2R_h \frac{a}{R} \left(1 - e^{-2R/a} \left(1 + \frac{R}{a} \right) \right)$$

$$H_{bb} = H_{aa} = -R_h + I$$

$$\begin{aligned}
H_{ab} &= \int d^3x \varphi_{1s}^{(a)} \hat{H} \varphi_{1s}^{(b)} \\
&= \int d^3x \varphi_{1s}^{(a)} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b} \right) \varphi_{1s}^{(b)} \\
&= \int d^3x \varphi_{1s}^{(a)} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b} \right) \varphi_{1s}^{(b)} + \int d^3x \varphi_{1s}^{(a)} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a} \right) \varphi_{1s}^{(b)} \\
&= -R_h S + K
\end{aligned}$$

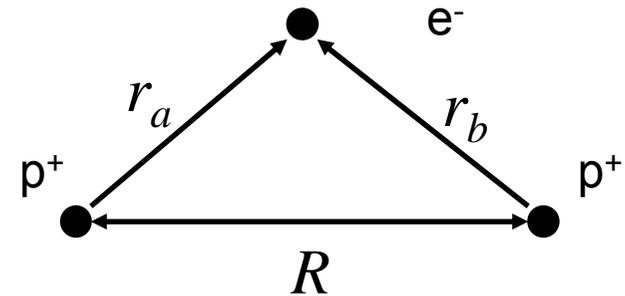
K Austauschintegral

$$K = -2R_h e^{-R/a} \left(1 + \frac{R}{a} \right)$$

$$H_{ab} = H_{ba}$$

Hamiltonian:

$$\hat{H}' = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b}$$



Versuchsfunktionen (Basis): $\psi = c_a \varphi_{1s}^{(a)} + c_b \varphi_{1s}^{(b)}$

Entwickeln in dieser Basis \Rightarrow verallgemeinerte Eigenwertgleichung

$$\sum_{j=a,b} (H_{kj} - \epsilon S_{kj}) c_j = 0 \quad \text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} H_{aa} - \epsilon S_{aa} & H_{ab} - \epsilon S_{ab} \\ H_{ba} - \epsilon S_{ba} & H_{bb} - \epsilon S_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

deren nichttriviale Lösungen sind:

$$\det \begin{vmatrix} H_{aa} - \epsilon S_{aa} & H_{ab} - \epsilon S_{ab} \\ H_{ba} - \epsilon S_{ba} & H_{bb} - \epsilon S_{bb} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{Sekulardeterminante}$$

Lösungen:

$$\varepsilon_s' = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S} = -R_h + \frac{I + K}{1 + S}$$

$$\varepsilon_a' = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S} = -R_h + \frac{I - K}{1 - S}$$

$$\psi_s = \frac{1}{N} \left(\varphi_{1s}^{(a)} + \varphi_{1s}^{(b)} \right)$$

symmetrisch, bindend

$$\psi_a = \frac{1}{N} \left(\varphi_{1s}^{(a)} - \varphi_{1s}^{(b)} \right)$$

antisymmetrisch, antibindend

Gesamtenergie incl. Kernabstossung

$$\varepsilon_s = \varepsilon_s' + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R}$$

$$\varepsilon_a = \varepsilon_a' + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R}$$

$$\varepsilon_s = -R_h + \frac{I + K}{1 + S} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R}$$

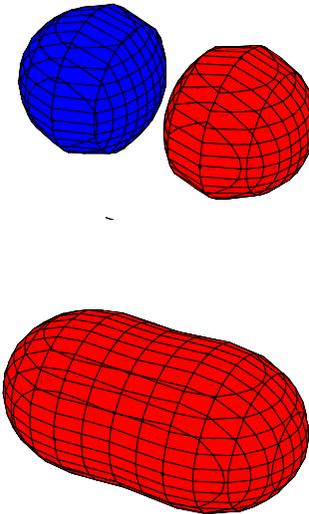
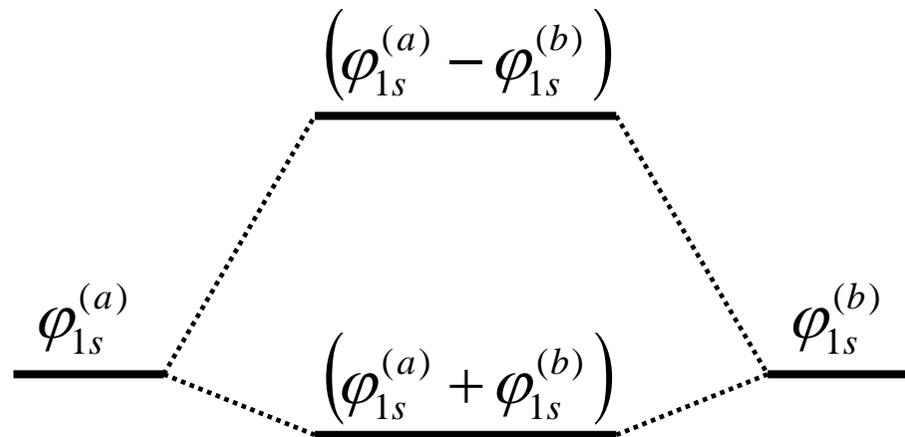
$$\varepsilon_a = -R_h + \frac{I - K}{1 - S} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R}$$

mit

$$S = e^{-R/a} \left(1 + \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right)$$

$$I = -2R_h \frac{a}{R} \left(1 - e^{-2R/a} \left(1 + \frac{R}{a} \right) \right)$$

$$K = -2R_h e^{-R/a} \left(1 + \frac{R}{a} \right)$$



$$\varepsilon_s = -R_h + \frac{I + K}{1 + S} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R}$$

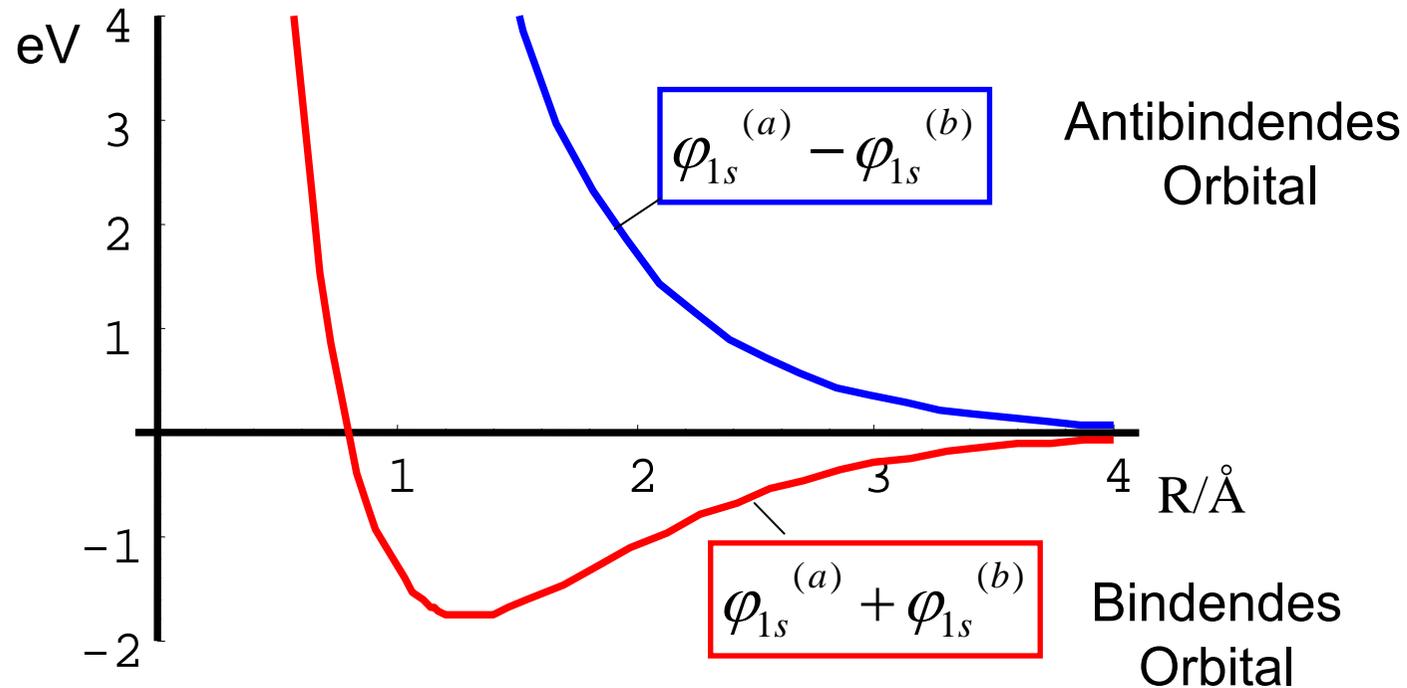
$$\varepsilon_a = -R_h + \frac{I - K}{1 - S} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R}$$

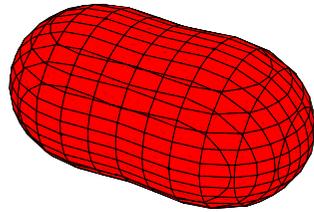
mit

$$S = e^{-R/a} \left(1 + \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right)$$

$$I = -2R_h \frac{a}{R} \left(1 - e^{-2R/a} \left(1 + \frac{R}{a} \right) \right)$$

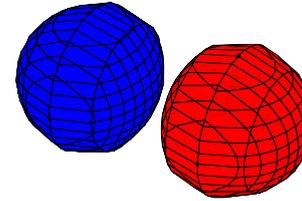
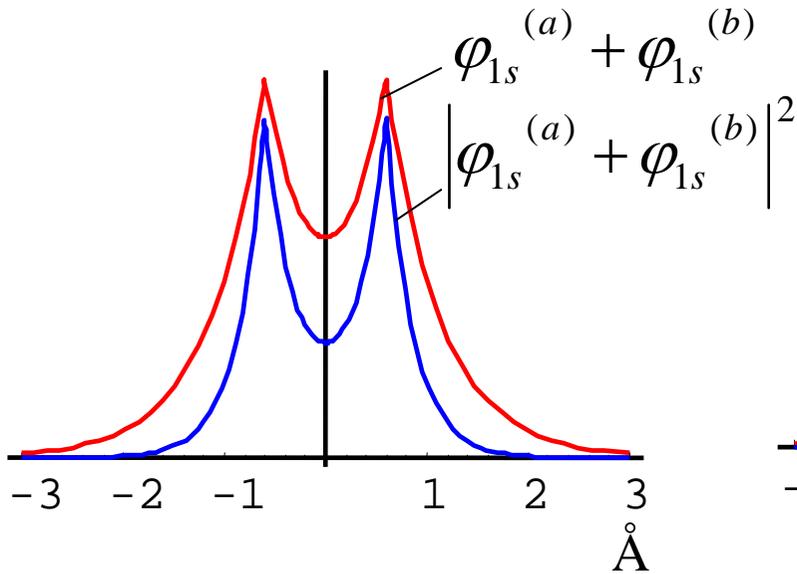
$$K = -2R_h e^{-R/a} \left(1 + \frac{R}{a} \right)$$





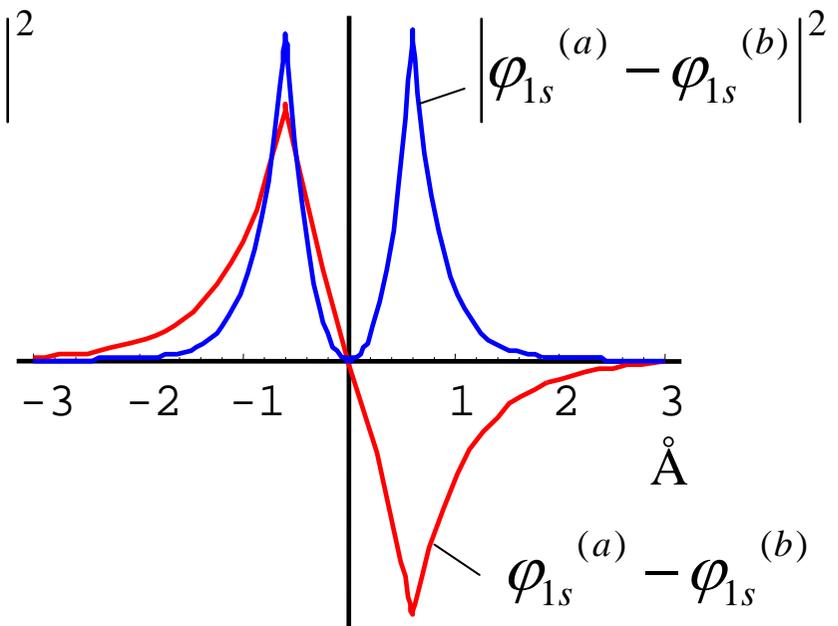
Bindendes Orbital

$$\varphi_{1s}^{(a)} + \varphi_{1s}^{(b)}$$

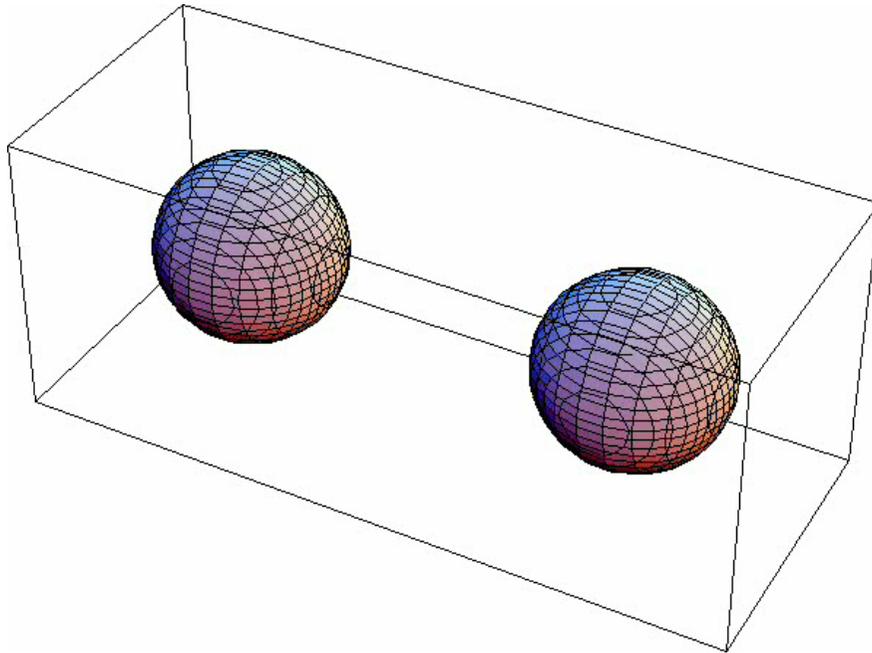


Antibindendes Orbital

$$\varphi_{1s}^{(a)} - \varphi_{1s}^{(b)}$$

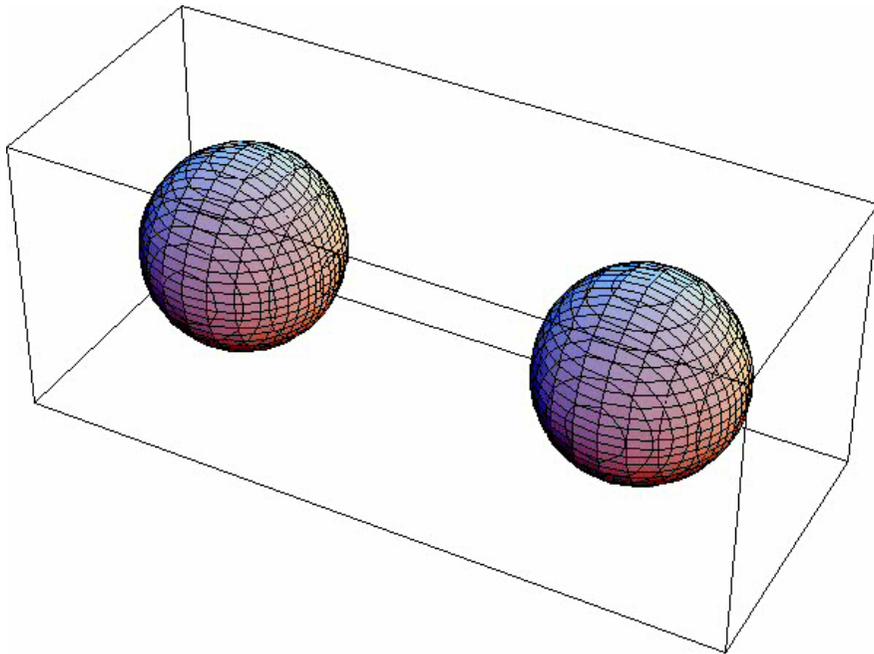


Bindendes Molekülorbital



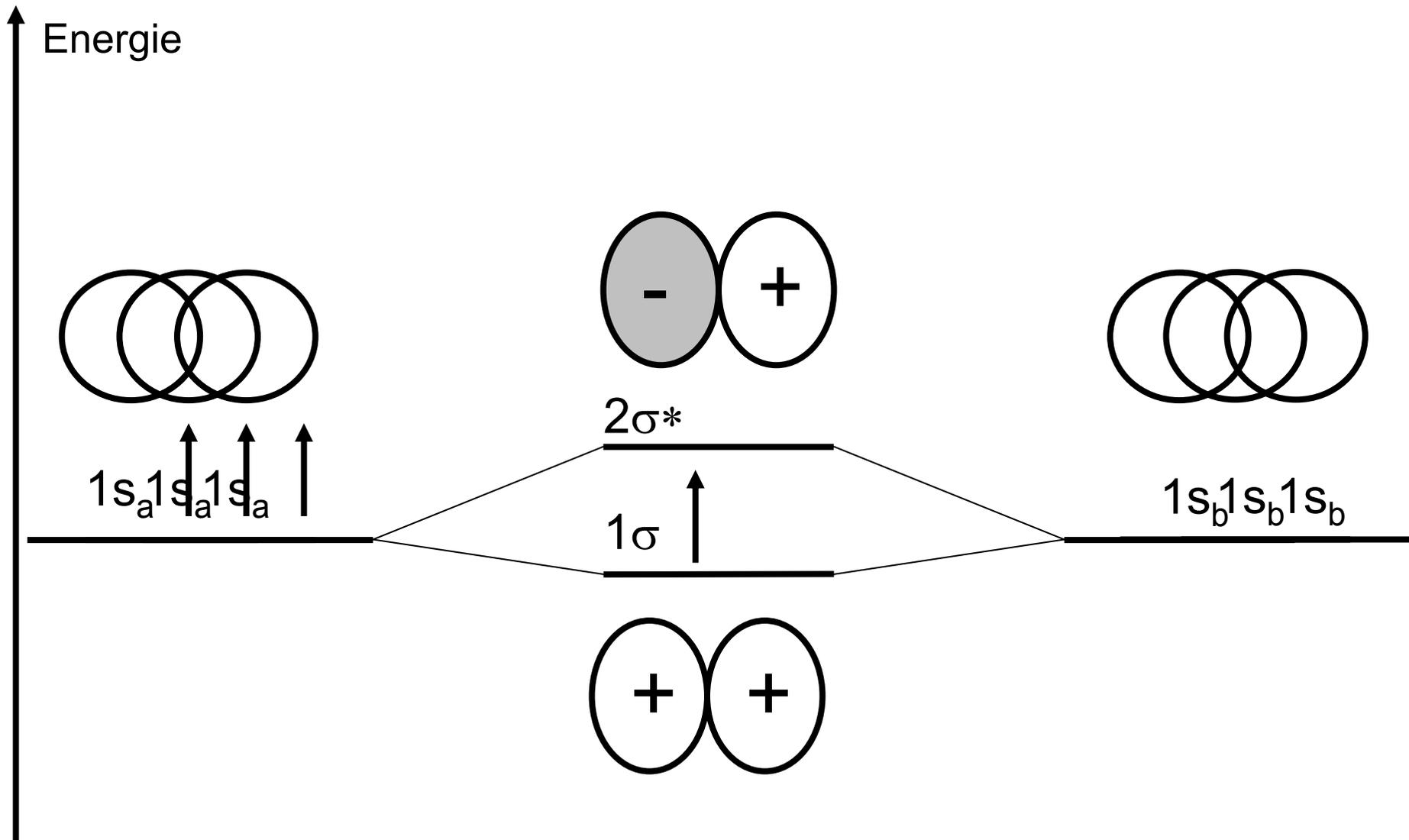
$$\varphi_{1s}^{(a)} + \varphi_{1s}^{(b)}$$

Antibindendes Molekülorbital

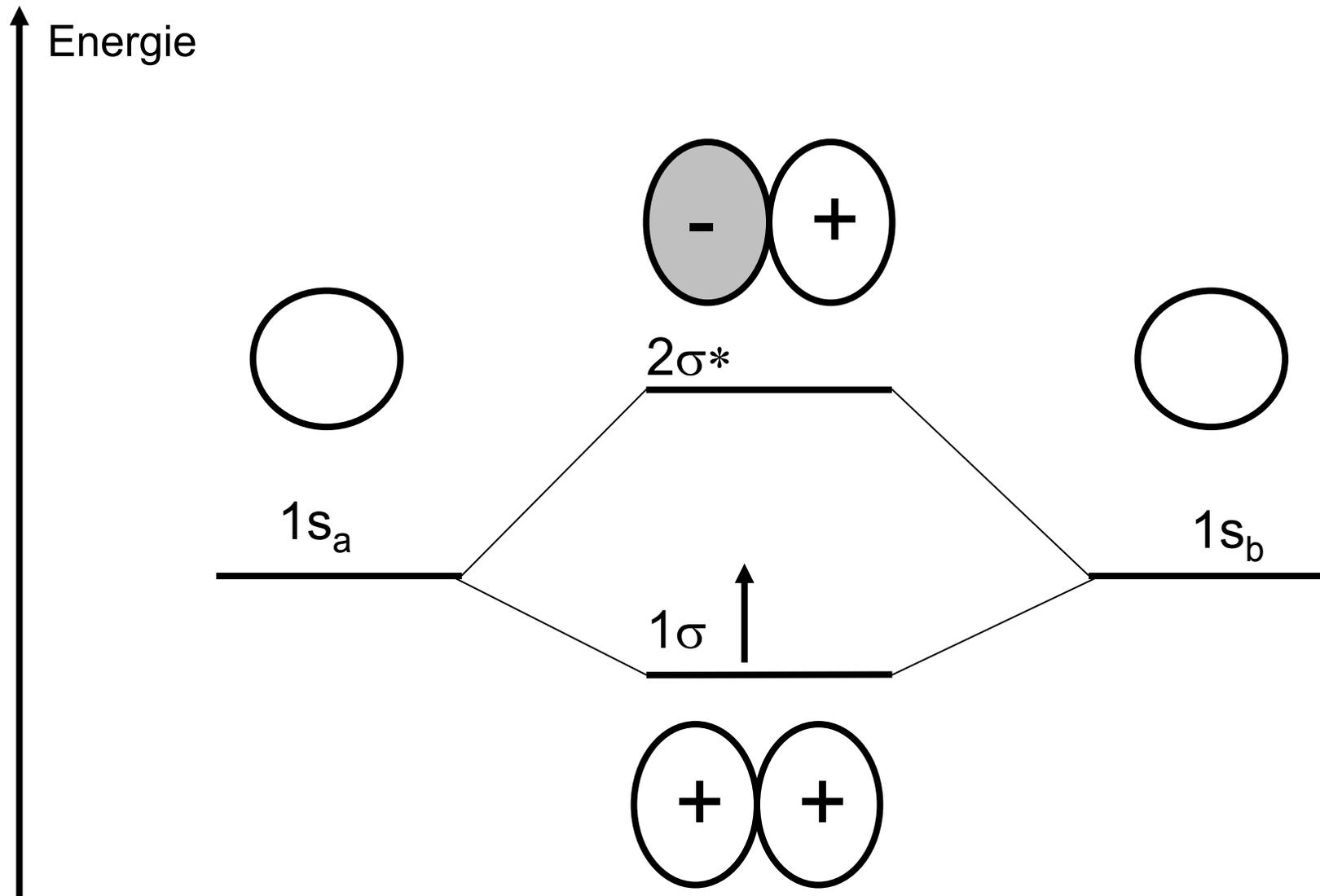


$$\varphi_{1s}^{(a)} - \varphi_{1s}^{(b)}$$

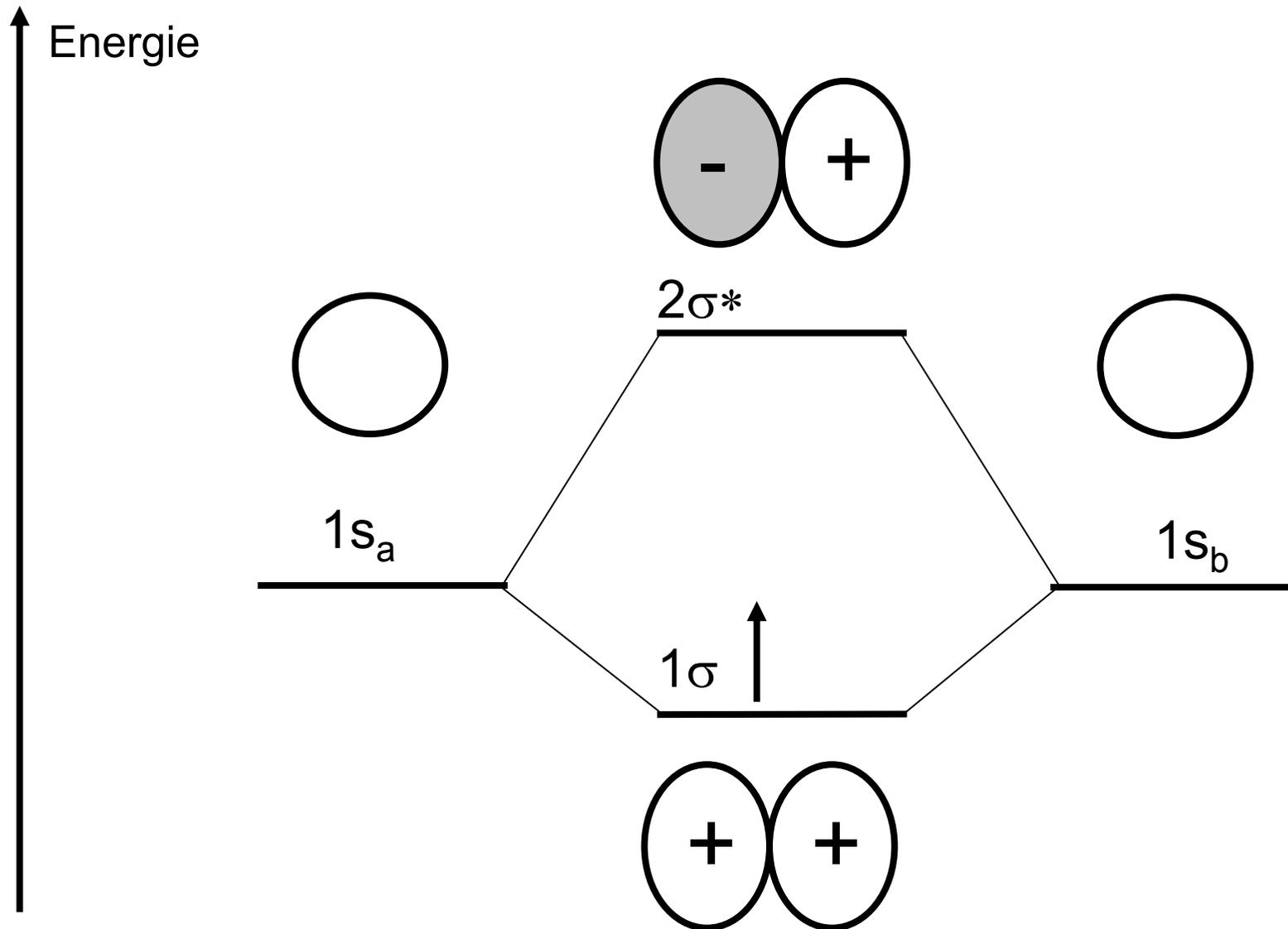
Kovalente Bindung: Das H_2^+ -Molekül



Kovalente Bindung: Das H_2^+ -Molekül

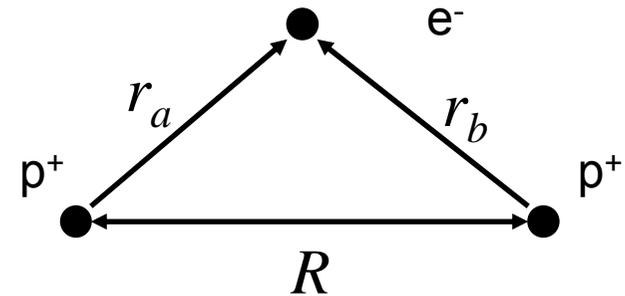


Kovalente Bindung: Das H_2^+ -Molekül



Hamiltonian:

$$\hat{H}' = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b}$$



Versuchsfunktionen (Basis): $\psi = c_a \varphi_{1s}^{(a)} + c_b \varphi_{1s}^{(b)}$

Entwickeln in dieser Basis \Rightarrow verallgemeinerte Eigenwertgleichung

$$\sum_{j=a,b} (H_{kj} - \epsilon S_{kj}) c_j = 0 \quad \text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} H_{aa} - \epsilon S_{aa} & H_{ab} - \epsilon S_{ab} \\ H_{ba} - \epsilon S_{ba} & H_{bb} - \epsilon S_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

deren nichttriviale Lösungen sind:

$$\det \begin{vmatrix} H_{aa} - \epsilon S_{aa} & H_{ab} - \epsilon S_{ab} \\ H_{ba} - \epsilon S_{ba} & H_{bb} - \epsilon S_{bb} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{Sekulardeterminante}$$

$$\varepsilon_s = -R_h + \frac{I + K}{1 + S} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R}$$

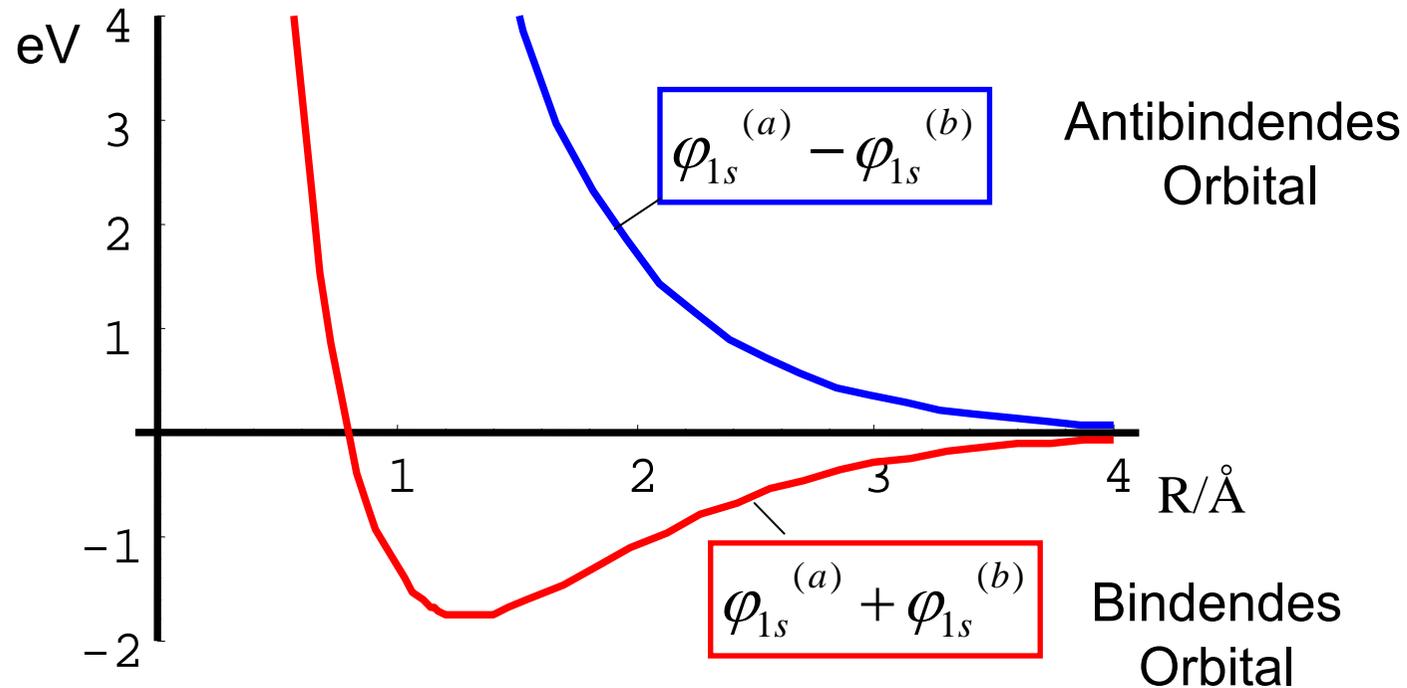
$$\varepsilon_a = -R_h + \frac{I - K}{1 - S} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R}$$

mit

$$S = e^{-R/a} \left(1 + \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right)$$

$$I = -2R_h \frac{a}{R} \left(1 - e^{-2R/a} \left(1 + \frac{R}{a} \right) \right)$$

$$K = -2R_h e^{-R/a} \left(1 + \frac{R}{a} \right)$$

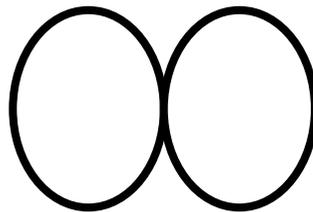
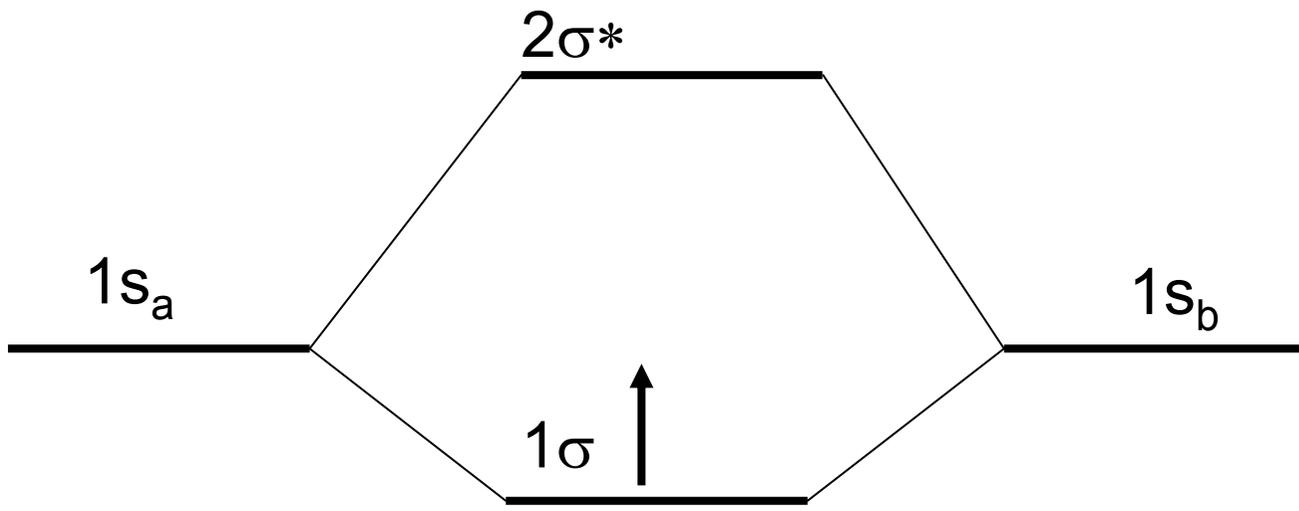
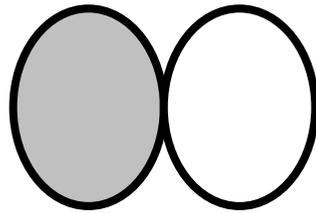


Die 1. Periode Aufbauprinzip

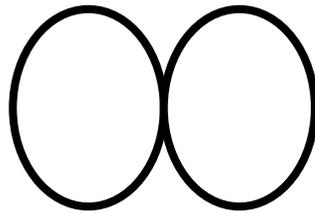
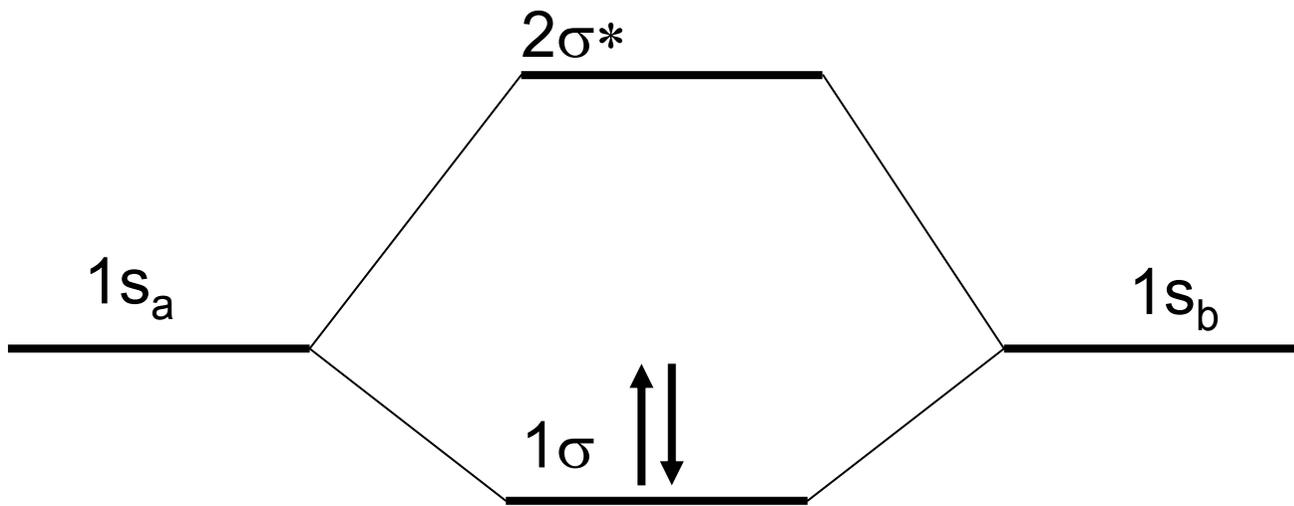
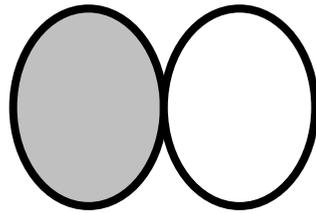
Das Aufbauprinzip

- Die Elektronen werden gemäss der energetischen Reihenfolge in die Orbitale eingefüllt.
- Pauliprinzip (Ausschliessungsprinzip): Je zwei Elektronen müssen sich in mindestens einer Quantenzahl n , l , m und s unterscheiden. Da es zwei Spinzustände $s=+1/2$, und $s=-1/2$ gibt, passen in jedes Orbital 2 Elektronen
- Hund'sche Regel: Wenn mehrere Orbitale gleicher Energie (entartete Orbitale) zur Besetzung zur Verfügung stehen, so wird eine Besetzung mit möglichst vielen Elektronen mit gleicher Spinquantenzahl bevorzugt

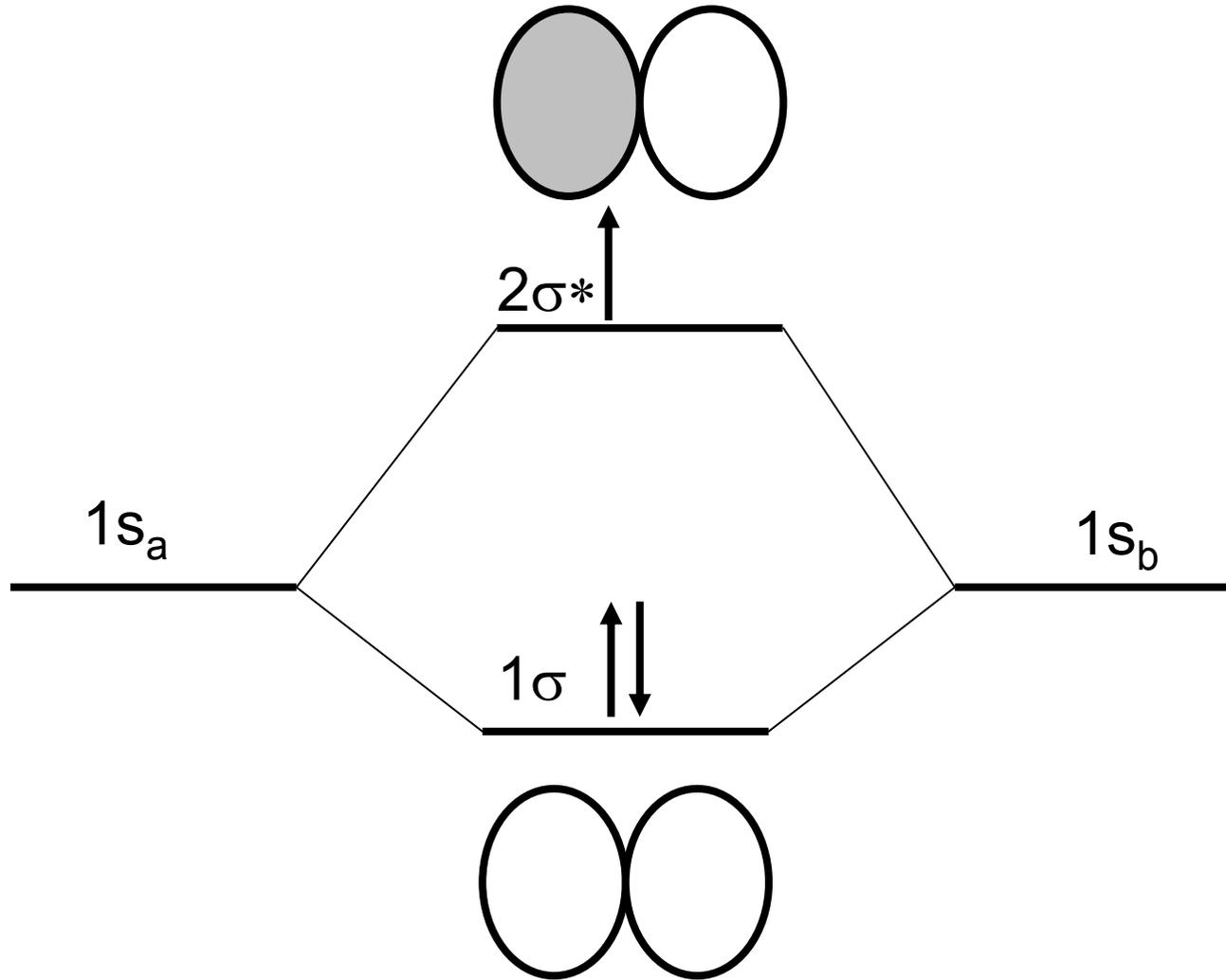
Erste Periode: H_2^+



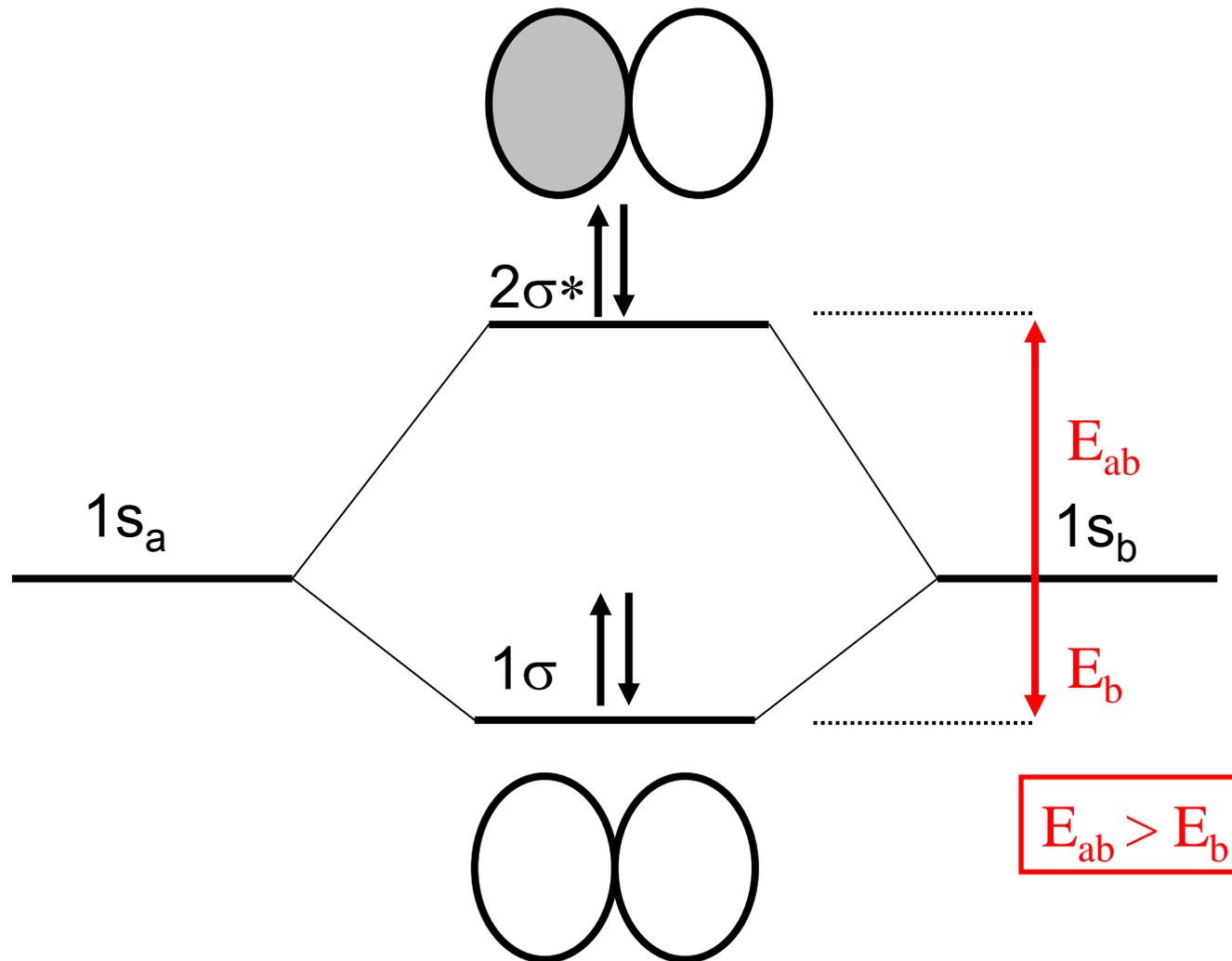
Erste Periode: H₂



Erste Periode: He₂⁺



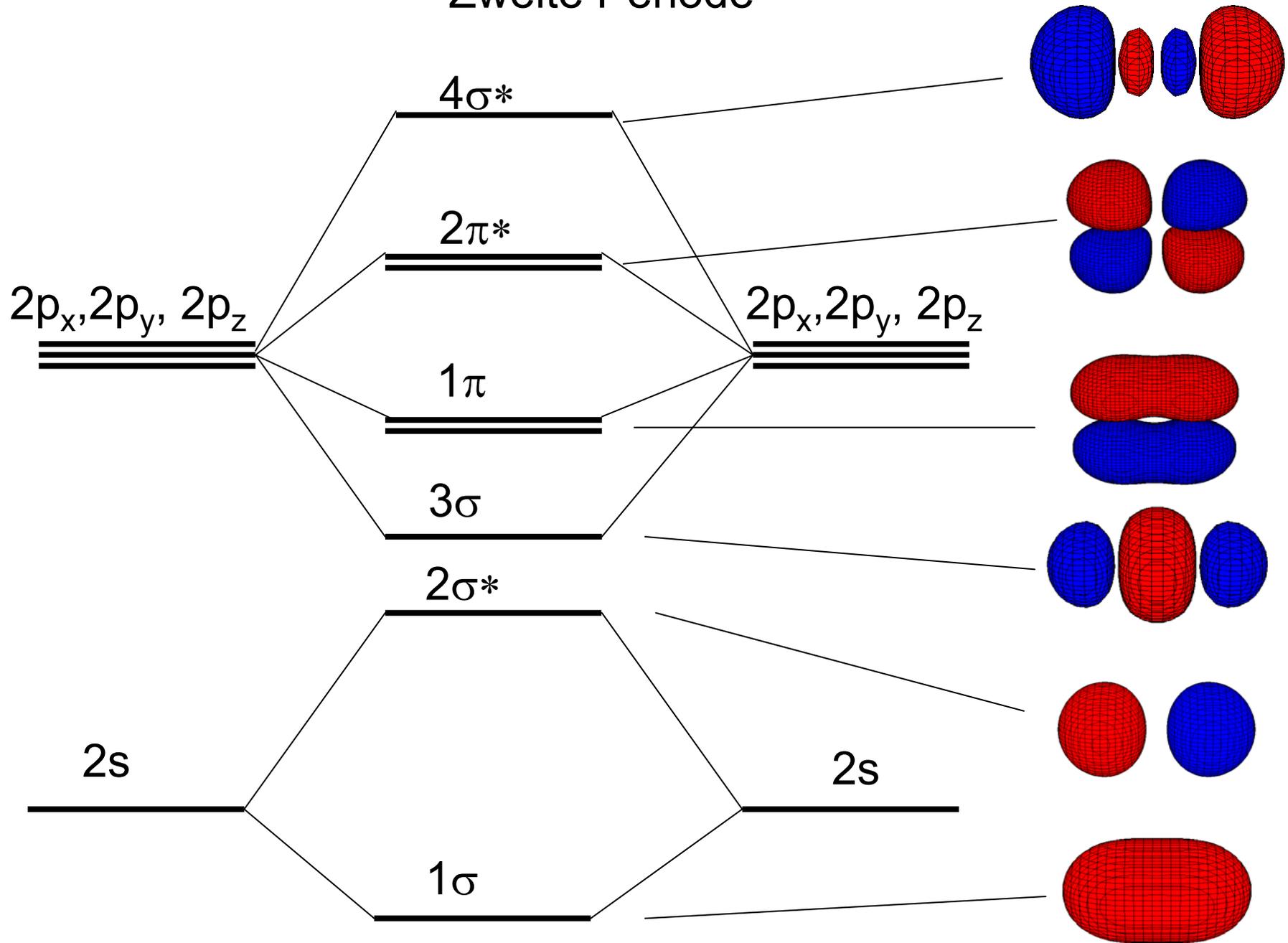
Erste Periode: He₂



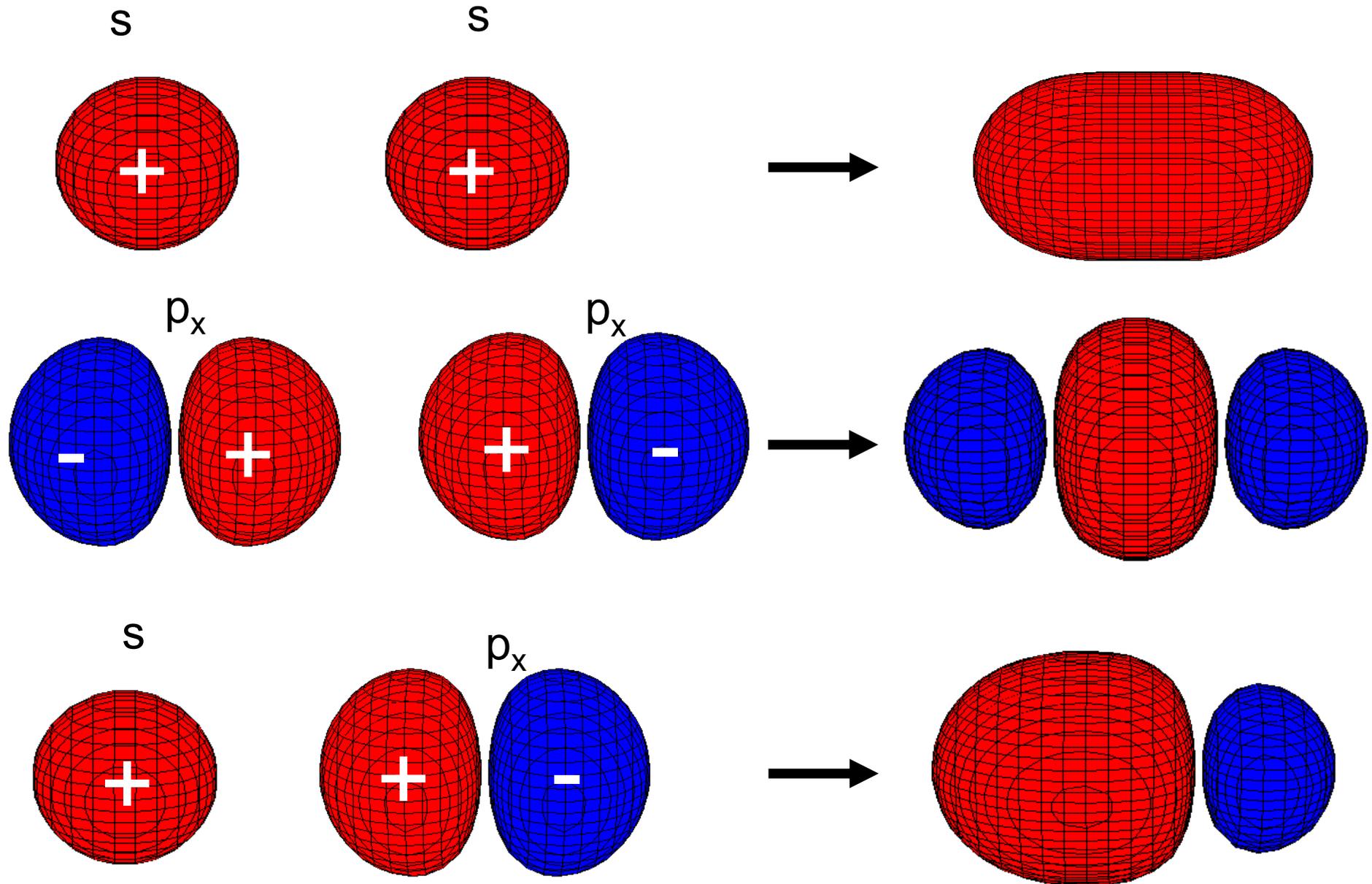
- Bindendes Orbital ist immer schwächer bindend als das entsprechende antibindende Orbital antibindend ist.
- Effekt der Kernabstossung

Die 2. Periode

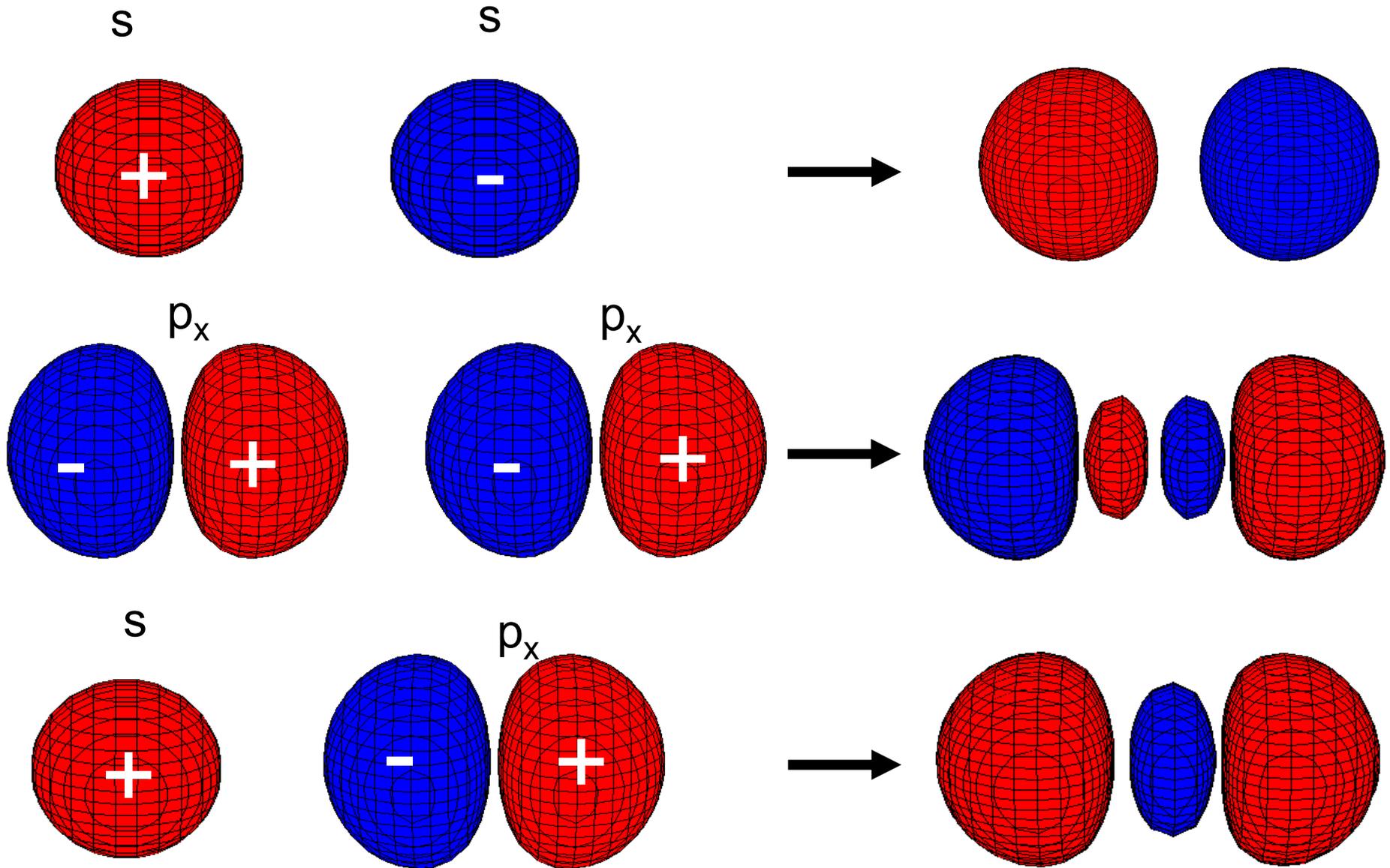
Zweite Periode



2. Periode: Bindende σ -Orbitale

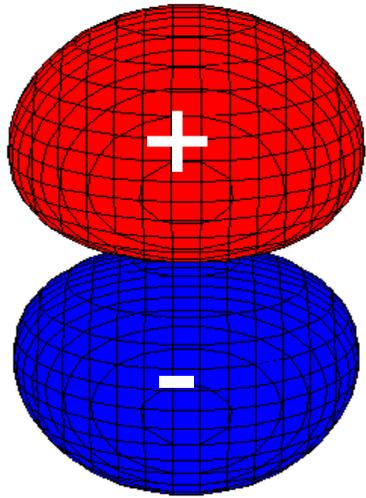


Antibindende σ -Orbitale

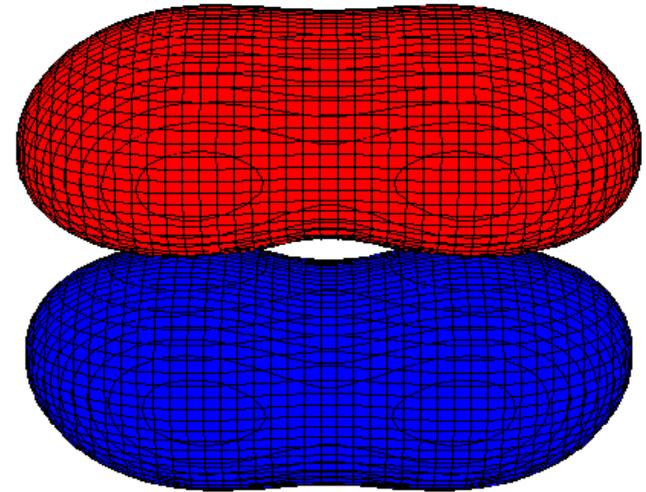
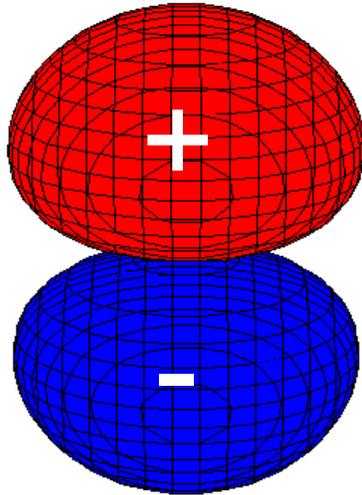


Bindende π -Orbitale

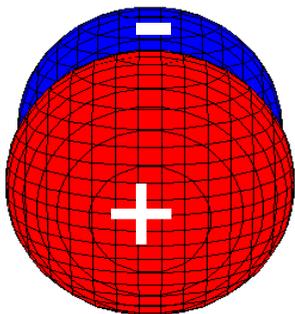
p_z



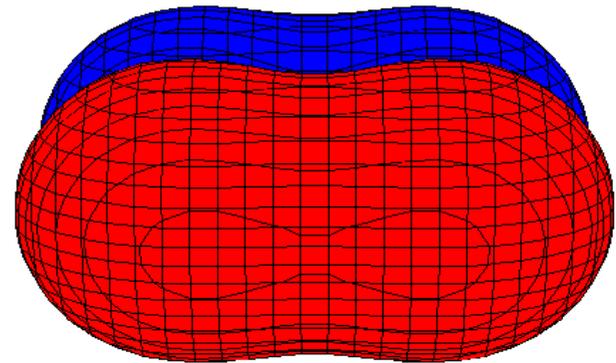
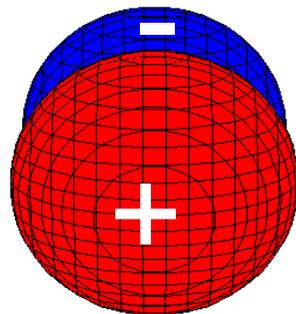
p_z



p_y

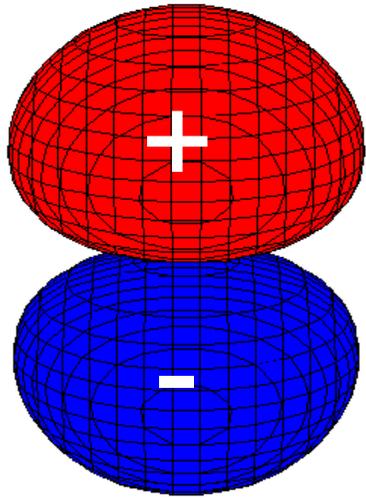


p_y

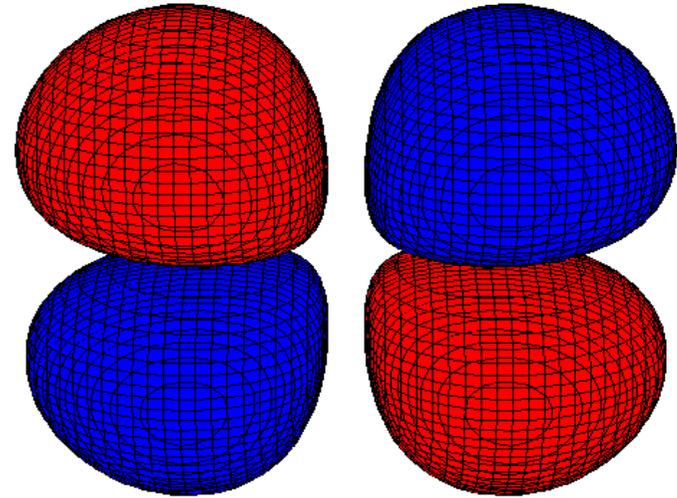
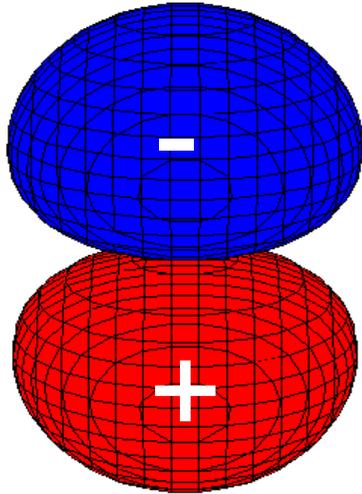


Antibindende π -Orbitale

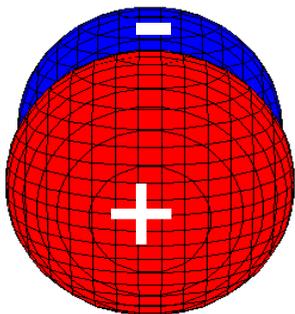
p_z



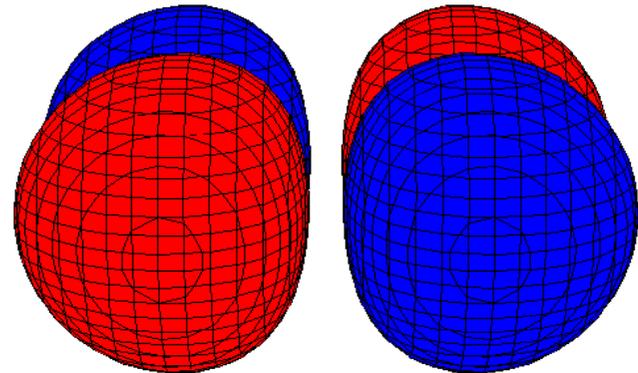
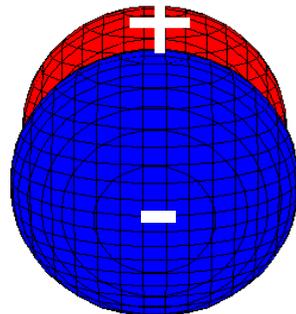
p_z



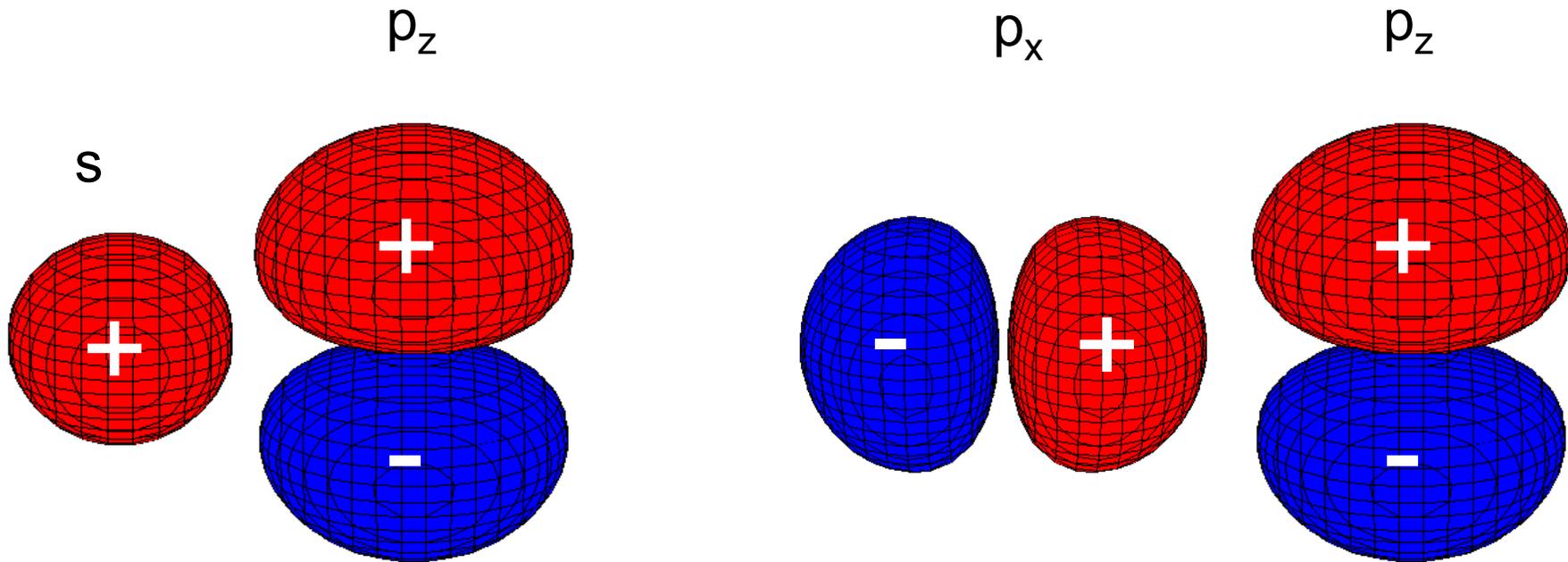
p_y



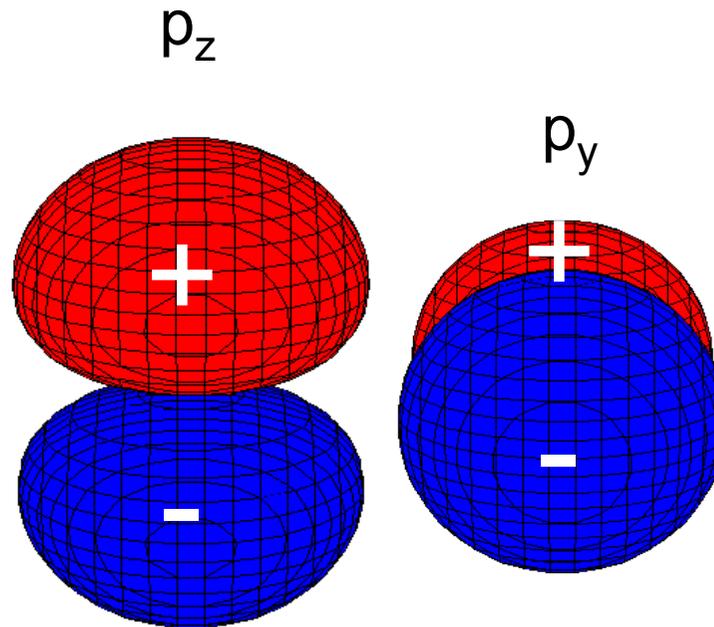
p_y



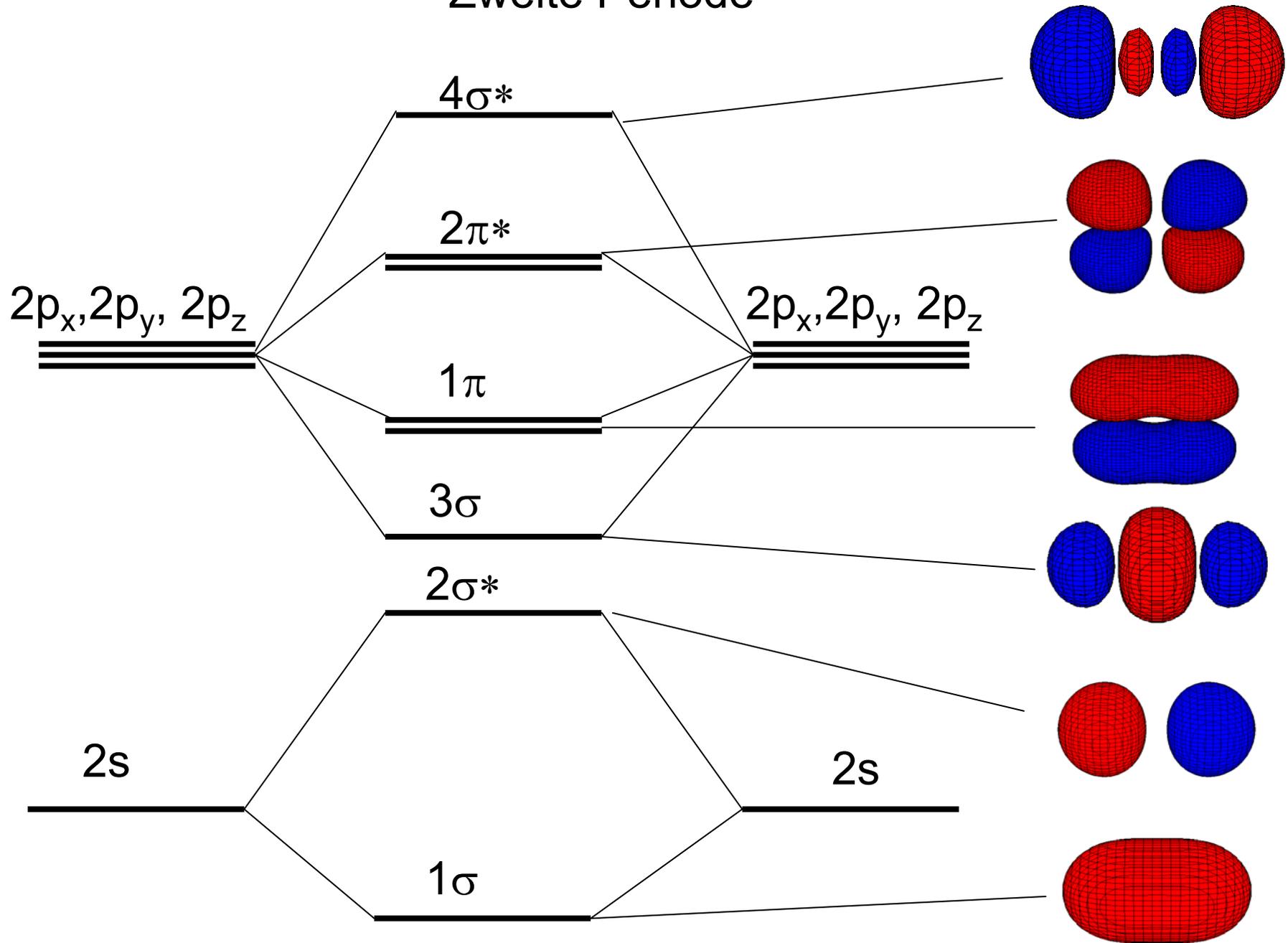
Keine Bindung: Nichtbindende Orbitale



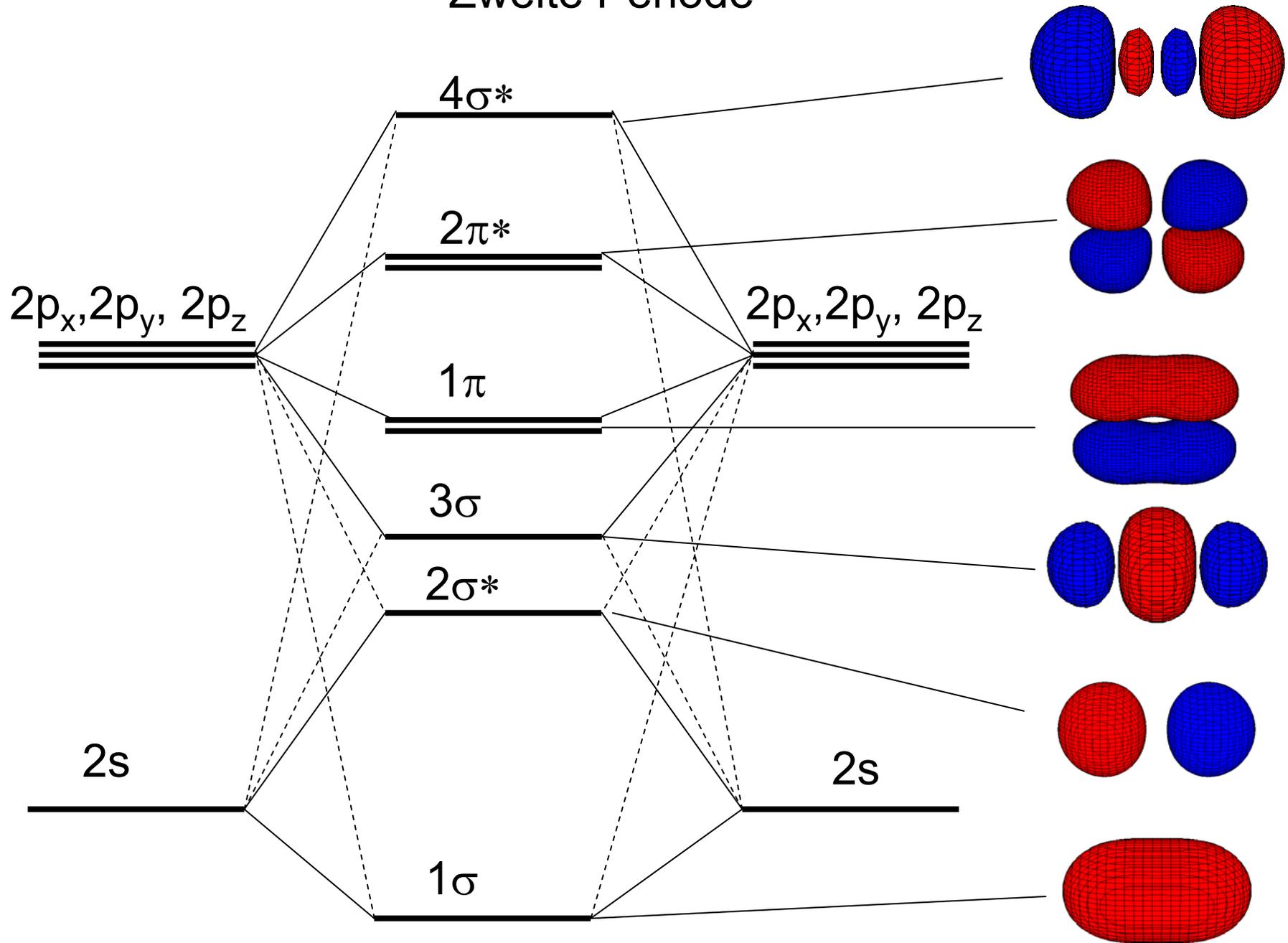
Keine Bindung: Nichtbindende Orbitale



Zweite Periode



Zweite Periode



Extended Hückeltheorie

Annahmen:

- Nur Valenzelektronen
- Entwickle das Problem in einer Basis von Atomorbitalen der Valenzelektronen

- Überlappmatrix: $S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\vec{r}$

- Hamiltonmatrix parametrisiert:

$$H_{ii} = -I_i$$

(Ionisierungsenergie des Atomorbitals)

$$H_{ij} = k \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} S_{ij}$$

$k=1.75$ empirischer Parameter

- Löse Eigenwertproblem: $Hc = ES_c$

Schrödingergleichung entwickelt in einer Basis von Valenz-Atomorbitalen

$$\overline{\overline{Hc}} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & H_{18} \\ H_{21} & H_{22} & & & & & & \\ \vdots & & \ddots & & & & & \\ \vdots & & & \ddots & & & & \\ \vdots & & & & \ddots & & & \\ \vdots & & & & & \ddots & & \\ \vdots & & & & & & \ddots & \\ H_{81} & & & & & & & H_{88} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{2s^{(a)}} \\ C_{2s^{(b)}} \\ C_{2p_x^{(a)}} \\ C_{2p_x^{(b)}} \\ C_{2p_y^{(a)}} \\ C_{2p_y^{(b)}} \\ C_{2p_z^{(a)}} \\ C_{2p_z^{(b)}} \end{pmatrix}$$

Parameter: Extended Hückeltheorie

		Ionisierungsenergie/eV	Z_{eff}
H	ϕ_{1s}	-13.6	1
C	ϕ_{2s}	-21.4	3.25
	ϕ_{2p}	-11.4	
N	ϕ_{2s}	-26.0	3.9
	ϕ_{2p}	-13.4	
O	ϕ_{2s}	-32.3	4.55
	ϕ_{2p}	-14.8	
F	ϕ_{2s}	-40.0	4.85
	ϕ_{2p}	-18.1	



Atom Orbitale

Wellenfunktionen:

$$a = \frac{1}{Z_{\text{eff}}} \frac{\hbar^2}{me^2}$$

$$\begin{aligned}\psi_{1,0,0} &= \psi_{1s} &= \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a}} \\ \psi_{2,0,0} &= \psi_{2s} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \\ \psi_{2,1,0} &= \psi_{2p_z} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos \theta \\ \psi_{2,1,|1|} &= \psi_{2p_x} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta \cos \phi \\ \psi_{2,1,|1|} &= \psi_{2p_y} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta \sin \phi\end{aligned}$$

Extended Hückeltheorie

Annahmen:

- Nur Valenzelektronen
- Entwickle das Problem in einer Basis von Atomorbitalen der Valenzelektronen

- Überlappmatrix: $S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\vec{r}$

- Hamiltonmatrix parametrisiert:

$$H_{ii} = -I_i$$

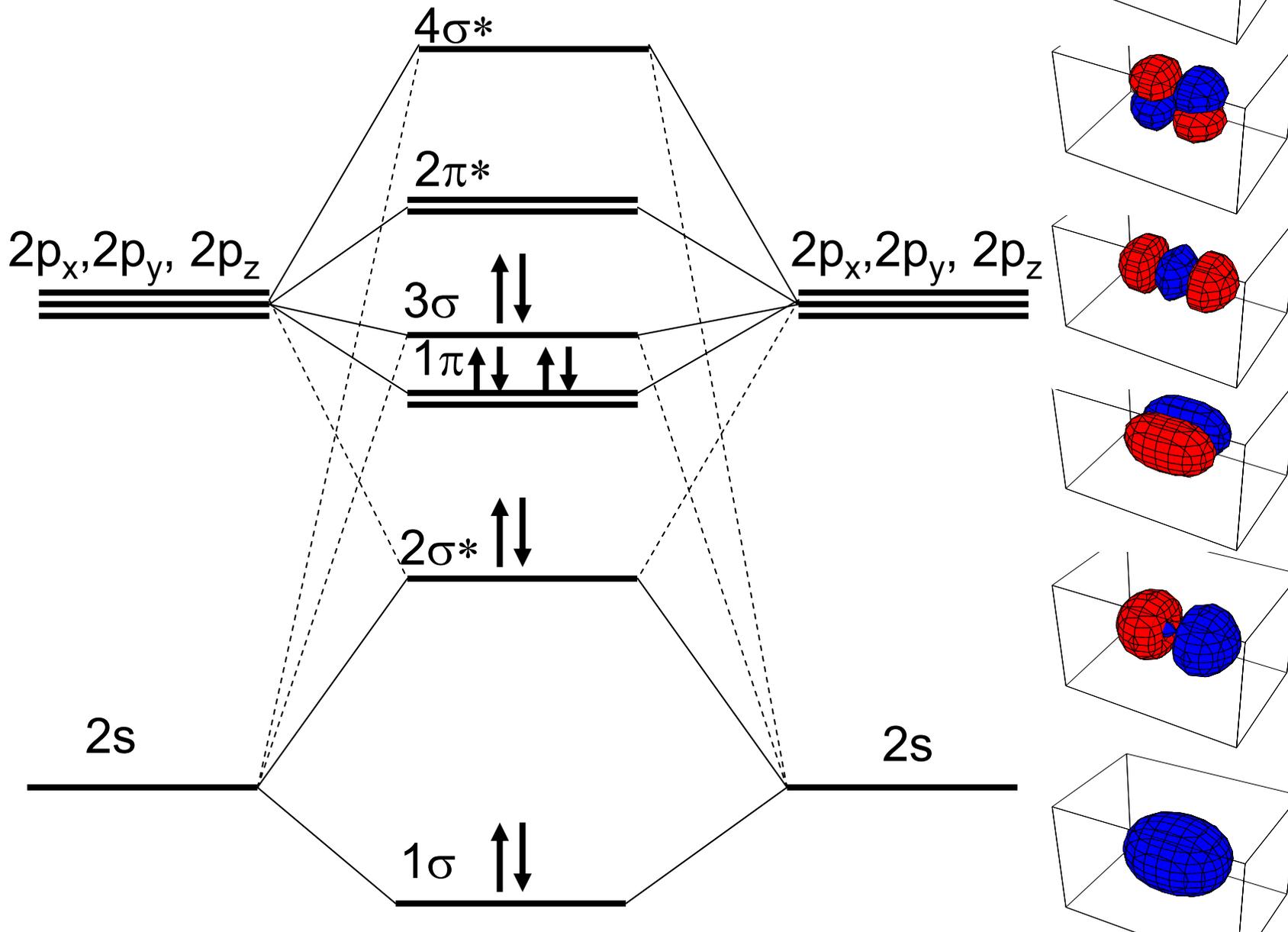
(Ionisierungsenergie des Atomorbitals)

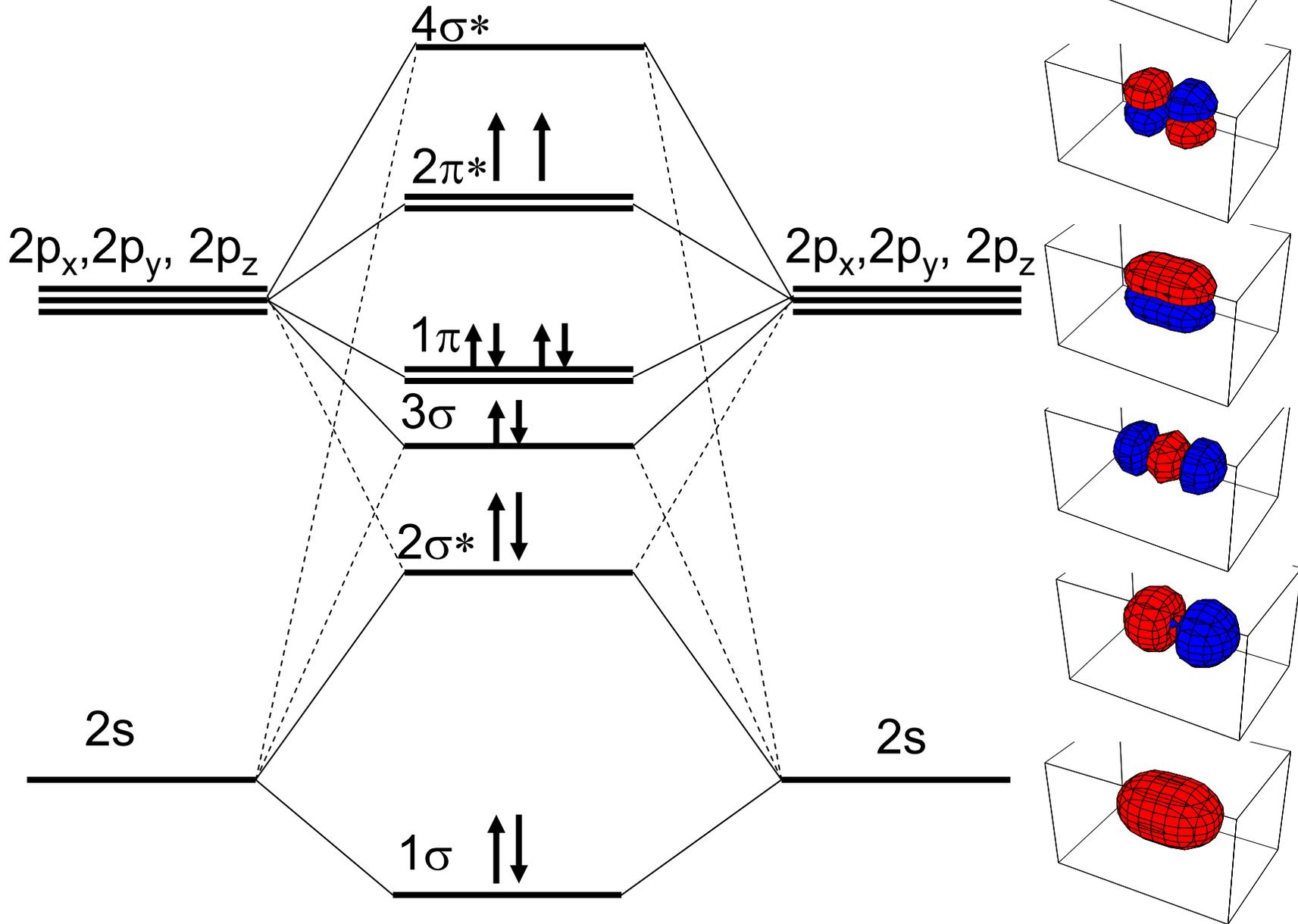
$$H_{ij} = k \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} S_{ij}$$

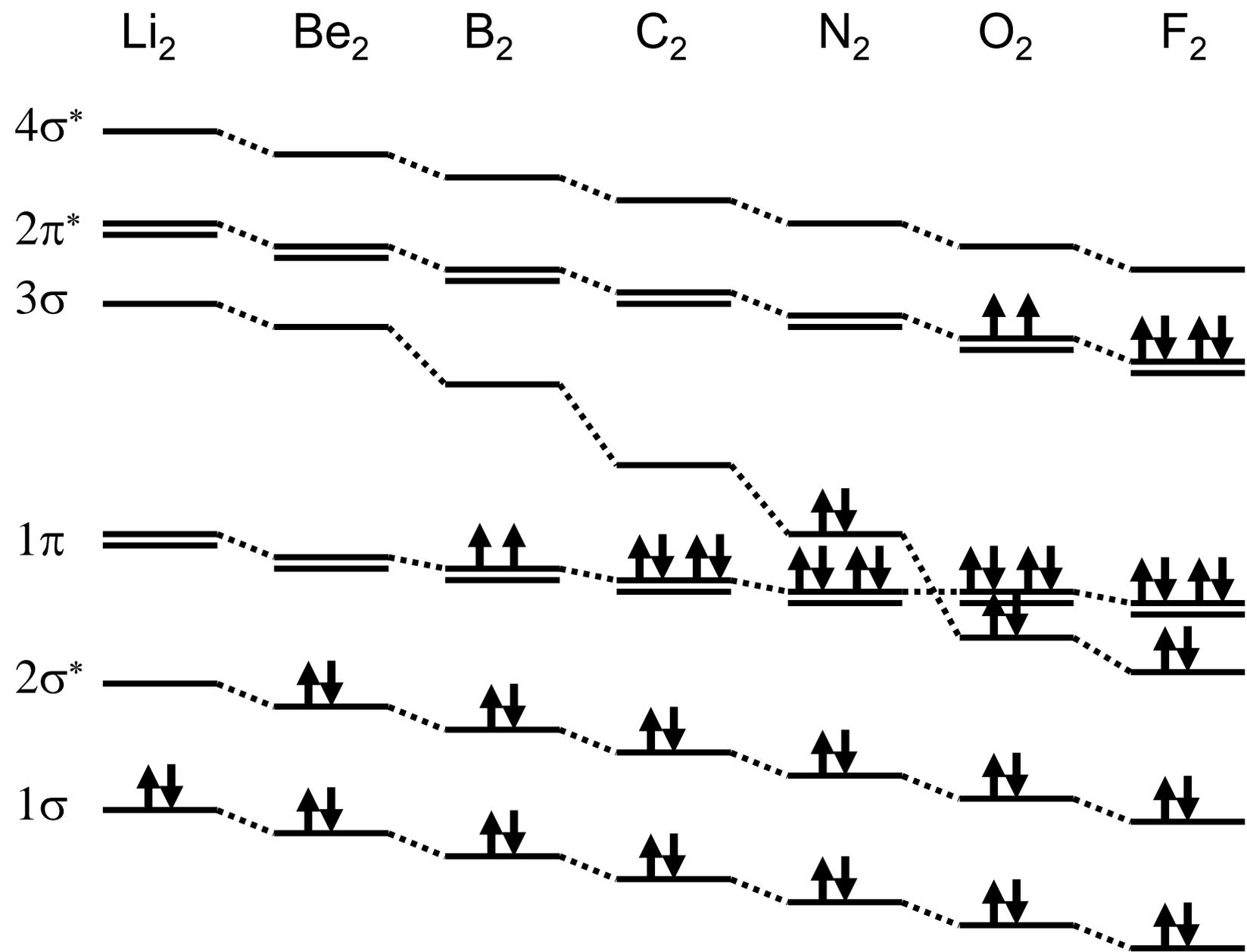
$k=1.75$ empirischer Parameter

- Löse Eigenwertproblem: $Hc = ESC$

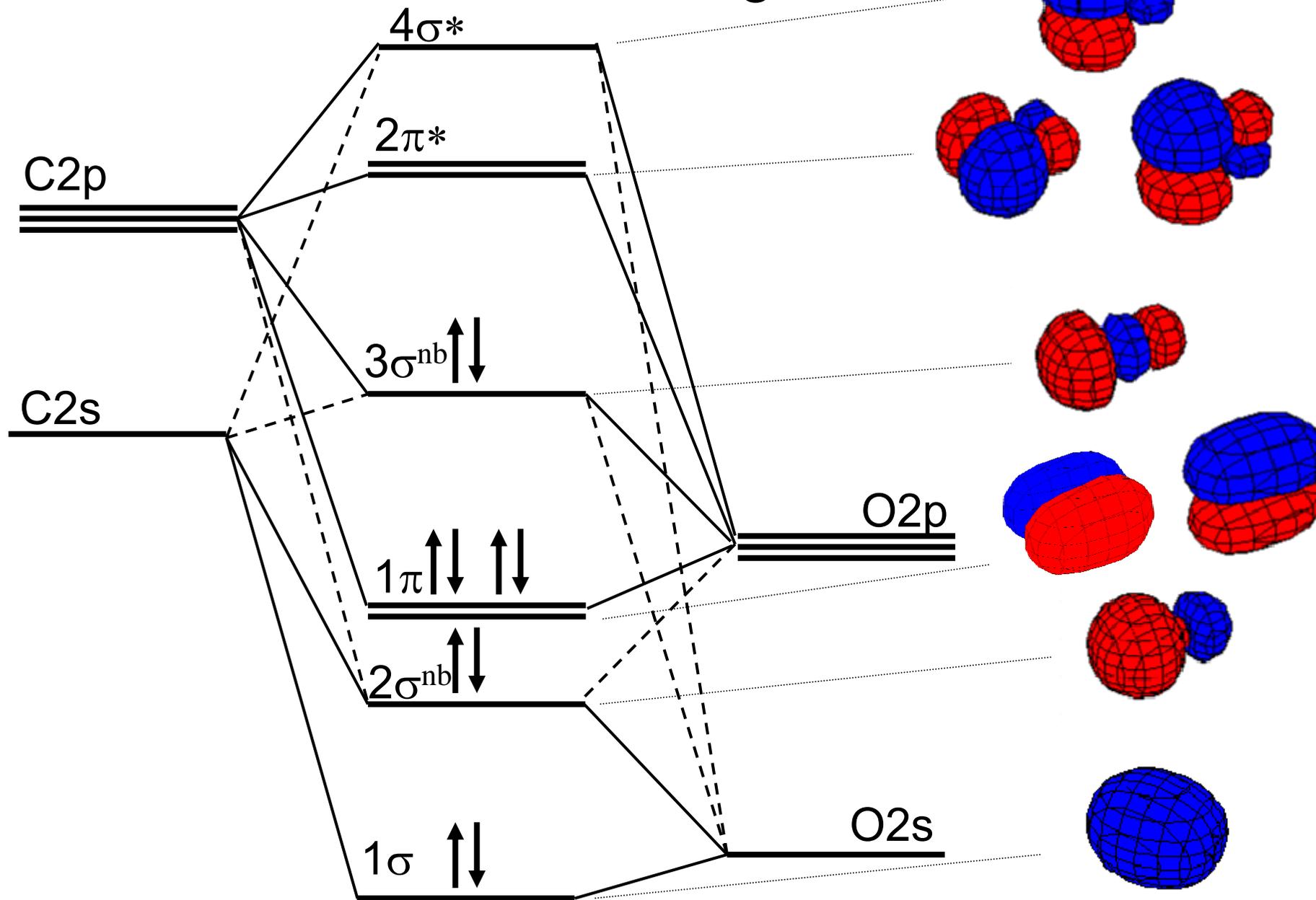
N_2







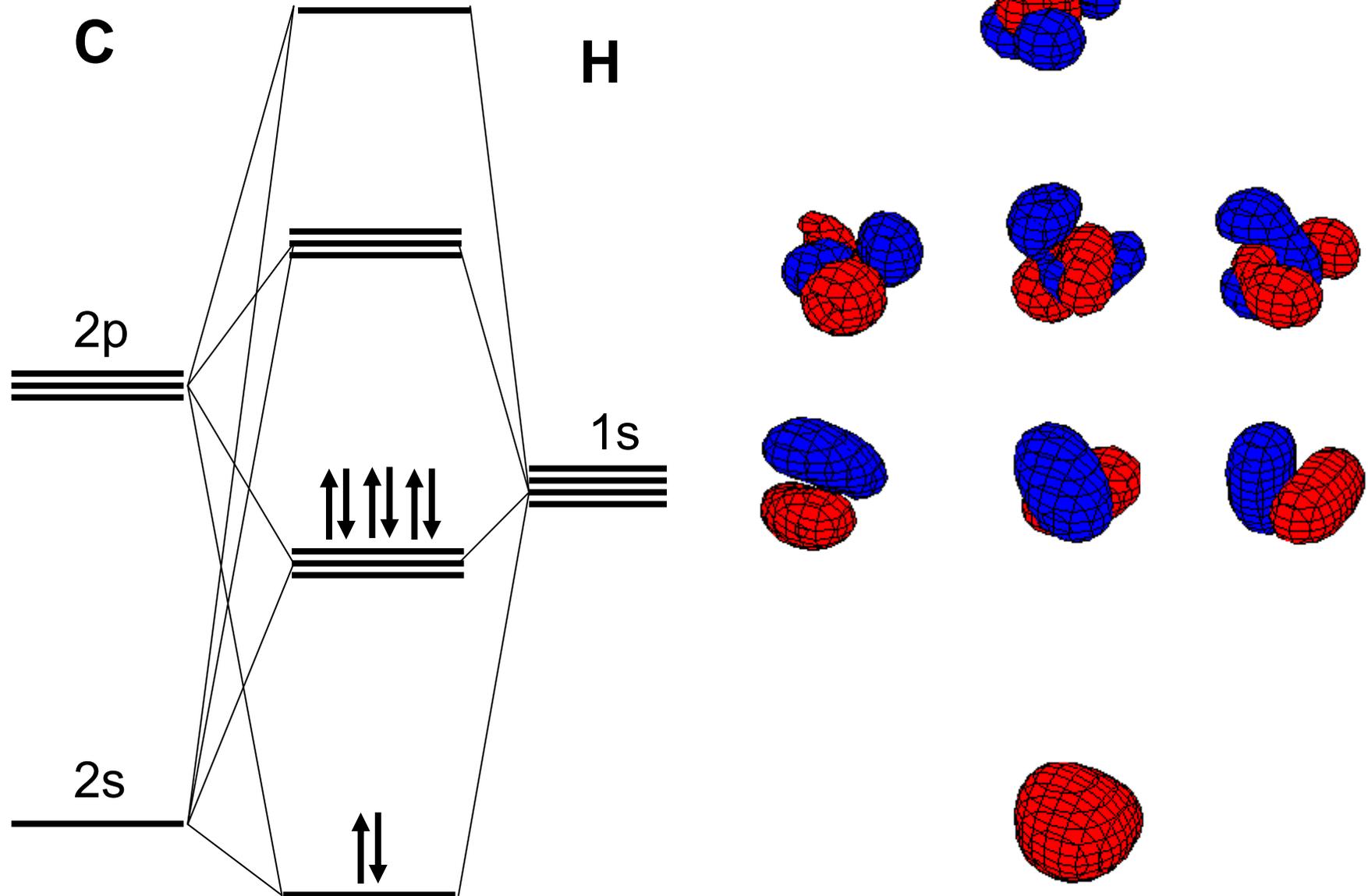
Heteronukleare Bindung: CO



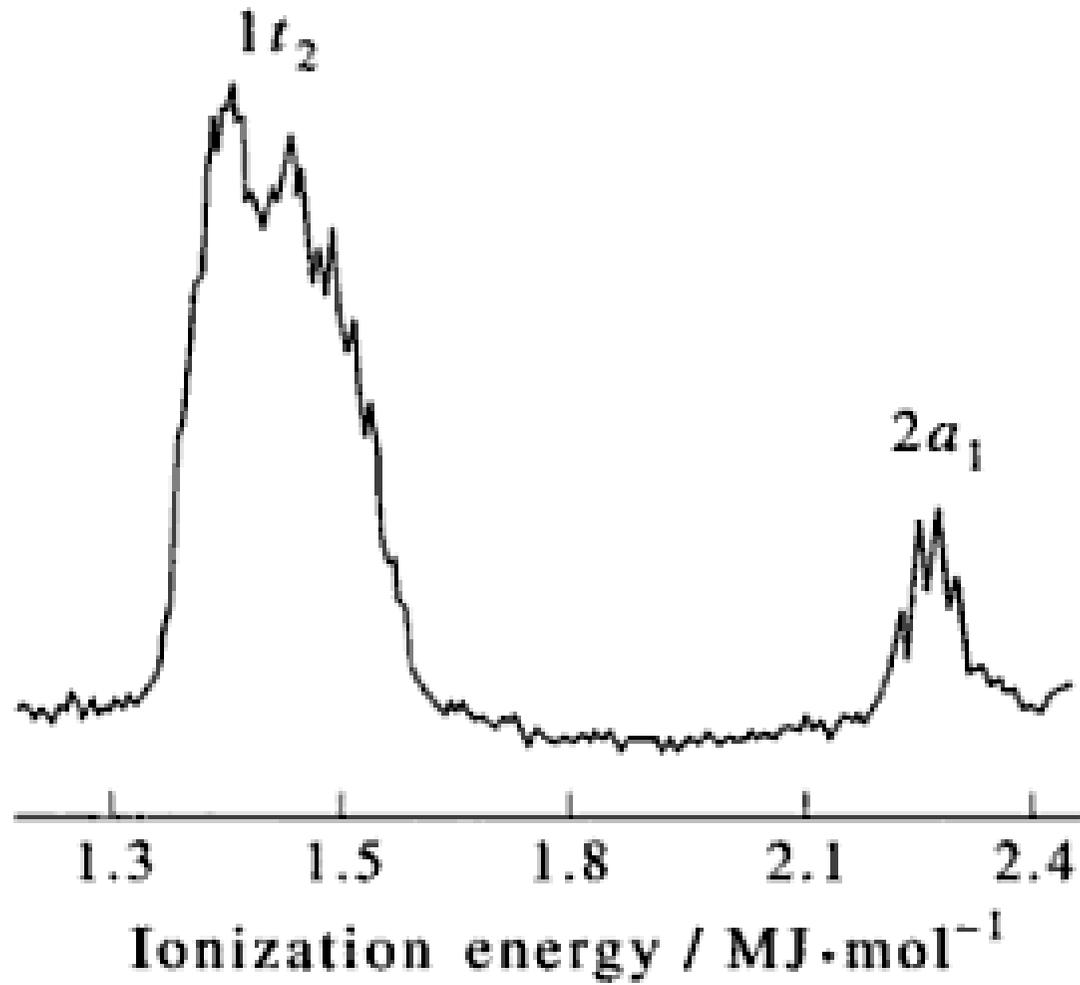
Informationsveranstaltung Hauptstudium Chemie

Di, 8.5, 10.15 – ca. 11.30
mit anschließenden Aperero

Polyatomare Moleküle: CH₄



Photoelektronenspektrum von Methan



Hückeltheorie für konjugierte π -Elektronen

Annahmen:

- Nur p_z -Elektronen
- Entwickle das Problem in einer Basis von Atomorbitalen der p_z -Elektronen
- Überlappmatrix S = Einheitsmatrix I
- Hamiltonmatrix parametrisiert:

$$H_{ii} = a$$

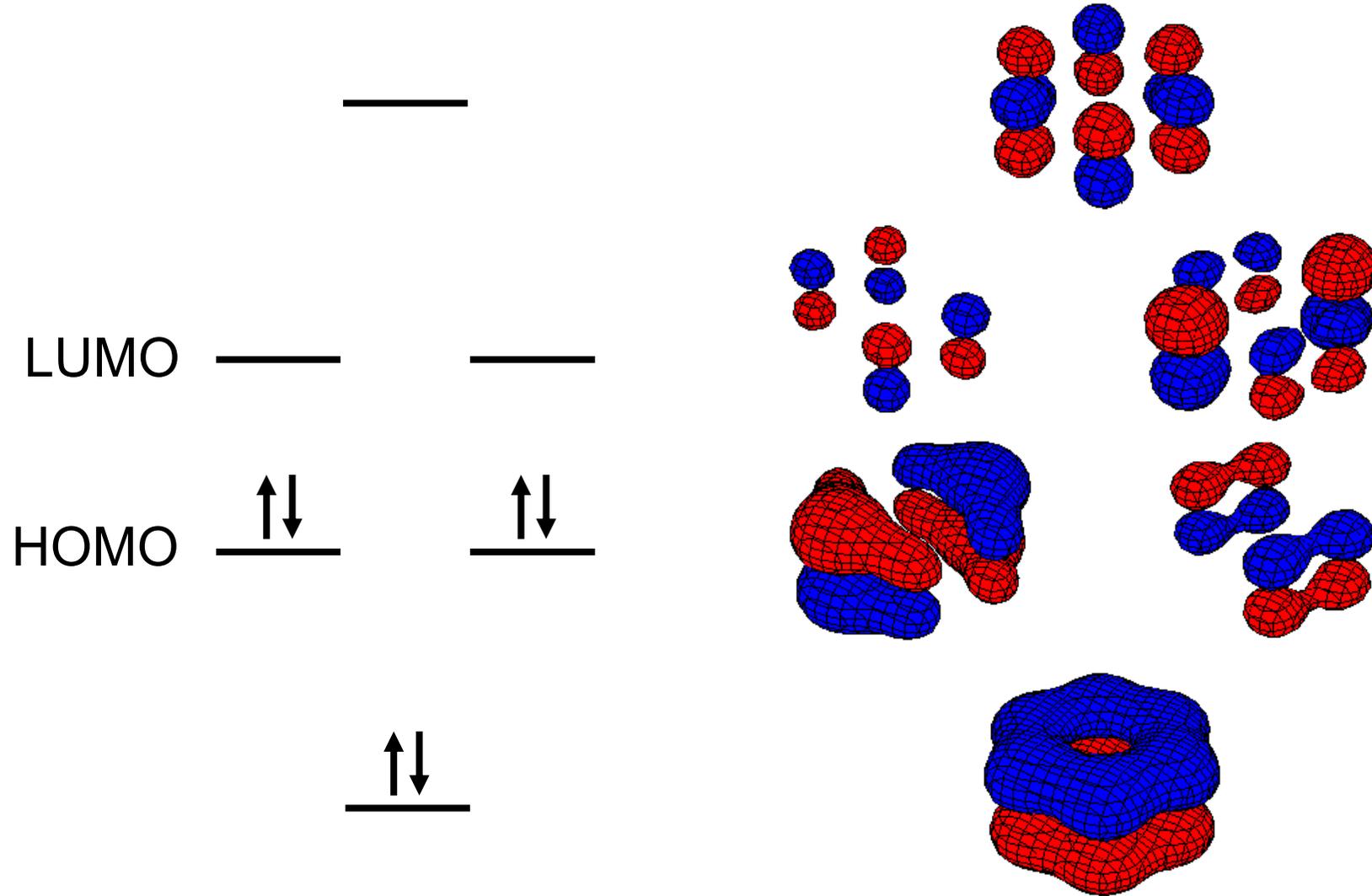
(Ionisierungsenergie des
Atomorbitals)

$$H_{ij} = b$$

für nächste Nachbarn

- Löse Eigenwertproblem: $\overline{H\bar{c}} = E\bar{c}$

Hückeltheorie: Benzol



Hückeltheorie:

- nur π -Elektronen
- vollständig parametrisiert
- Überlappintegrale vernachlässigt

Extended Hückeltheorie:

- nur Valenzelektronen
- Ionisierungsenergien und Z_{eff} parametrisiert.
- aber: Überlappintegrale ‚exakt‘
- *semi-empirisch*

H_2^+ :

- ‚*ab initio*‘: startet von Schrödinger-gleichung, keine Parameter
- Näherung da Basis endlich
- aber: nur ein Elektron

ab initio Behandlung von Mehrelektronensystemen:

- Hartree Fock, Dichtefunktionaltheorie, Configuration Interaction

**Dirac oder bra-ket
Schreibweise**

$$\varphi \longrightarrow |\varphi\rangle \quad \text{ket}$$

$$\varphi^* \longrightarrow \langle\varphi| \quad \text{bra}$$

$$\int \psi^* \varphi d^3x \longrightarrow \langle\psi|\varphi\rangle \quad \text{bra-ket}$$

$$\hat{H}\varphi \longrightarrow \hat{H}|\varphi\rangle$$

$$\int \psi^* \hat{H}\varphi d^3x \longrightarrow \langle\psi|\hat{H}|\varphi\rangle$$

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

Spaltenvektor

$$(c_1^* \quad \dots \quad c_n^*)$$

Zeilenvektor

$$(b_1^* \quad \dots \quad b_n^*) \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

Skalarprodukt

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots \\ H_{21} & H_{22} & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

$$(b_1^* \quad \dots \quad b_n^*) \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots \\ H_{21} & H_{22} & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

• $\langle \psi | \langle \varphi |$ oder $(b_1^* \dots b_n^*)(c_1^* \dots c_n^*)$ sinnlos

• $\hat{H} \langle \varphi |$ oder $\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots \\ H_{21} & H_{22} & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} (c_1^* \dots c_n^*)$ sinnlos

• aber $\langle \varphi | \hat{H}$ oder $(c_1^* \dots c_n^*) \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots \\ H_{21} & H_{22} & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix}$ möglich

• $|\psi\rangle\langle\varphi|$ ist nicht das selbe wie $\langle\psi|\varphi\rangle$
 ist aber trotzdem sinnvoll, denn $\begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} (b_1^* \dots b_n^*) = \begin{pmatrix} c_1 b_1^* & \dots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix}$

- ⇒ **Regeln:**
- eckige und vertikale Klammern dürfen nicht alternieren
 - Operator kann nur an vertikale Klammer angrenzen
 - aus zwei „|·|“ wird ein „|“

$$|\psi\rangle\langle\phi| \quad \Longrightarrow \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} (b_1^* \quad \dots \quad b_n^*) = \begin{pmatrix} c_1 b_1^* & \dots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

- $|\psi\rangle\langle\phi|$ bildet Wellenfunktion auf Wellenfunktion ab \rightarrow Operator
- $|\psi\rangle\langle\psi|$ Projektionsoperator
- $(|\psi\rangle\langle\psi|)|\phi\rangle = |\psi\rangle(\langle\psi|\phi\rangle)$

Variationsprinzip

Atkins und Friedman, Molecular
Quantum Mechanics, Kap. 6

Variationsprinzip

Ist Ψ eine Näherung an die exakte Grundzustandswellenfunktion Φ_0 eines Hamiltonians H , dann ist der Energieerwartungswert von Ψ sicherlich grösser als die Grundzustandsenergie:

$$\varepsilon \equiv \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$

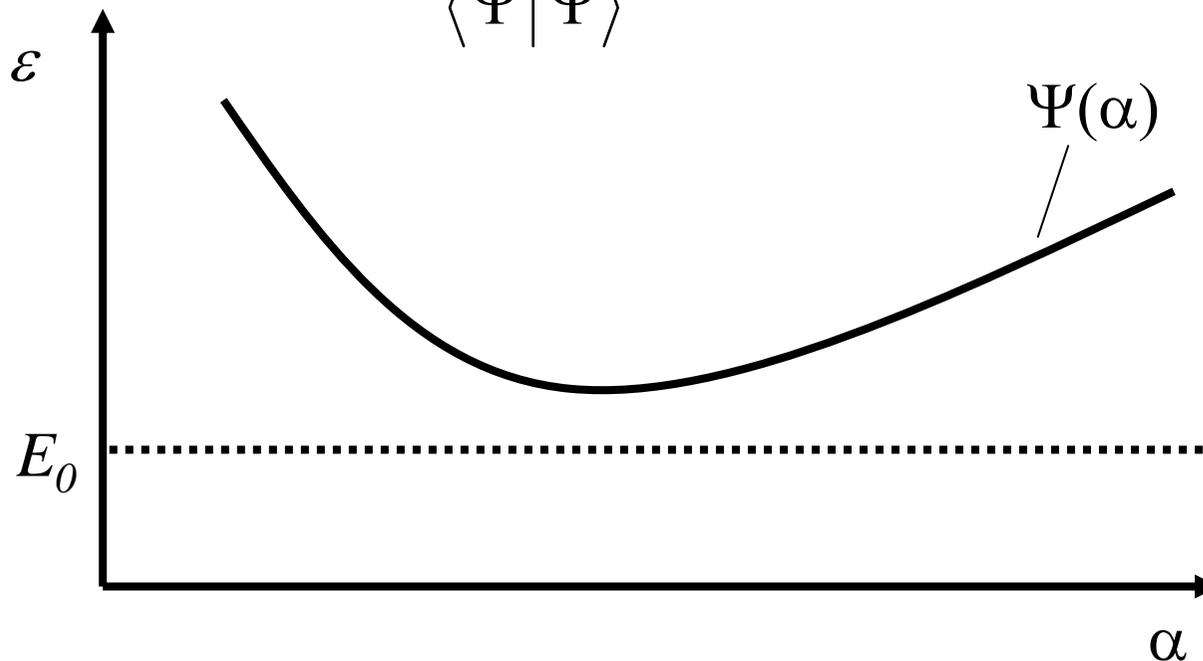
Ansatz: $\Psi(\alpha)$

Beste Näherung: $\frac{\partial \varepsilon(\alpha)}{\partial \alpha} = 0$

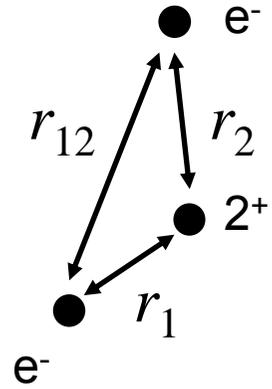
Variationsprinzip

Ist Ψ eine Näherung an die exakte Grundzustandswellenfunktion Φ_0 eines Hamiltonians H , dann ist der Energieerwartungswert von Ψ sicherlich grösser als die Grundzustandsenergie:

$$\varepsilon \equiv \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$



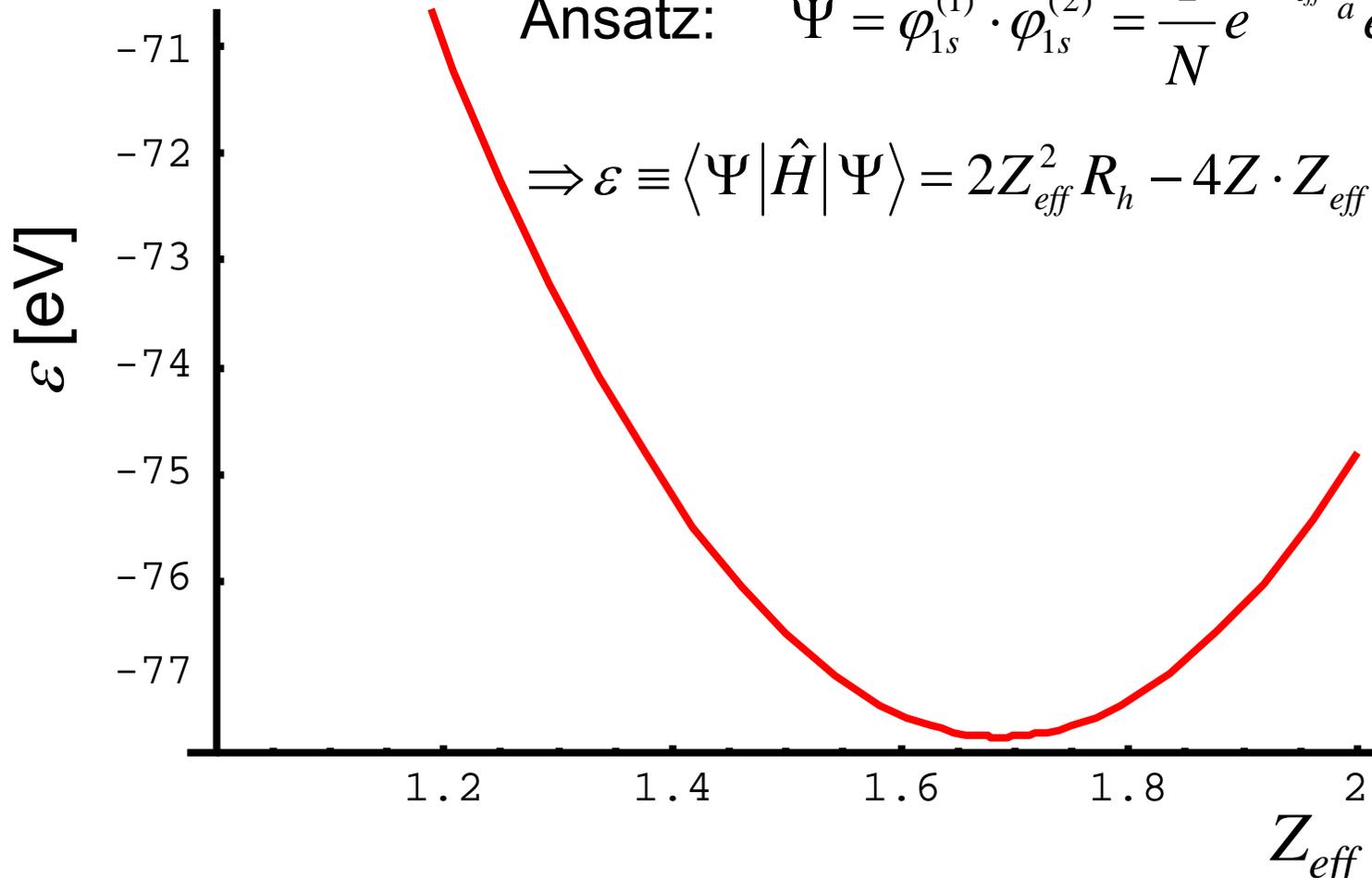
Variationsprinzip: He-Atom



$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}}$$

Ansatz: $\Psi = \varphi_{1s}^{(1)} \cdot \varphi_{1s}^{(2)} = \frac{1}{N} e^{-Z_{eff} \frac{r_1}{a}} e^{-Z_{eff} \frac{r_2}{a}}$

$$\Rightarrow \varepsilon \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 2Z_{eff}^2 R_h - 4Z \cdot Z_{eff} R_h + \frac{5}{4} Z_{eff} R_h$$



Rayleigh Ritz Verfahren

Ansatz: $\psi = \sum_i c_i \varphi_i$

$$\varepsilon \equiv \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle}{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle}$$

Variationsprinzip:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_i} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \sum_j H_{ij} c_j = \varepsilon \sum_j S_{ij} c_j$$

oder: $\overline{\overline{H}} \overline{\overline{c}} = \varepsilon \overline{\overline{S}} \overline{\overline{c}}$

Störungstheorie

Atkins und Friedman, Molecular
Quantum Mechanics, Kap. 6

Zeitunabhängige Störungstheorie

Hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} \quad \text{mit} \quad \hat{H}^{(1)} \ll \hat{H}^{(0)}$$

Ansatz:

einsetzen in SGL:

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots$$

$$\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots$$

sortieren in Ordnungen von λ

0-te Ordnung:
$$\hat{H}^{(0)} \Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(0)}$$

1-te Ordnung:
$$\hat{H}^{(0)} \Psi_i^{(1)} + \hat{H}^{(1)} \Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(1)} + E_i^{(1)} \Psi_i^{(0)}$$

Zeitunabhängige Störungstheorie

Lösungen: 1. Ordnung

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle$$
$$\Psi_i^{(1)} = \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \Psi_k^{(0)}$$

Lösungen: 2. Ordnung

$$E_i^{(2)} = \sum_k \frac{|\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

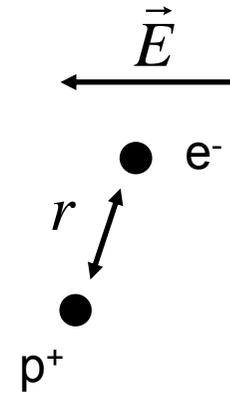
Achtung: Gilt nur für nicht-entartete Zustände

Zeitunabhängige Störungstheorie

Beispiel: Starkeffekt H-Atom

Hamiltonian:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}}_{\hat{H}^{(0)}} + \underbrace{eE_x \cdot x}_{\hat{H}^{(1)}}$$



Grundzustand

0-te Ordnung: $E_0^{(0)} = -R_h$

$$\Psi_0^{(0)} = \varphi_{1s}$$

1-te Ordnung: $E_0^{(1)} = eE_x \langle \varphi_{1s} | x | \varphi_{1s} \rangle = 0$

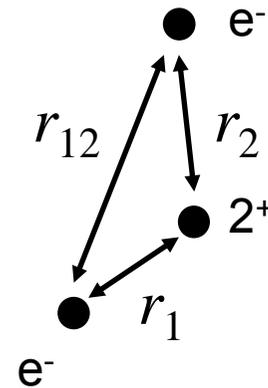
angeregter Zustand $n=2$: Entartung!!!

Zeitunabhängige Störungstheorie

Beispiel: He-Atom

Hamiltonian:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_1} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_2}}_{\hat{H}^{(0)}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}}_{\hat{H}^{(1)}}$$



Grundzustand

0-te Ordnung: $E_0^{(0)} = -2Z^2 R_h$

$$\Psi_0^{(0)} = \varphi_{1s}^{(1)} \cdot \varphi_{1s}^{(2)}$$

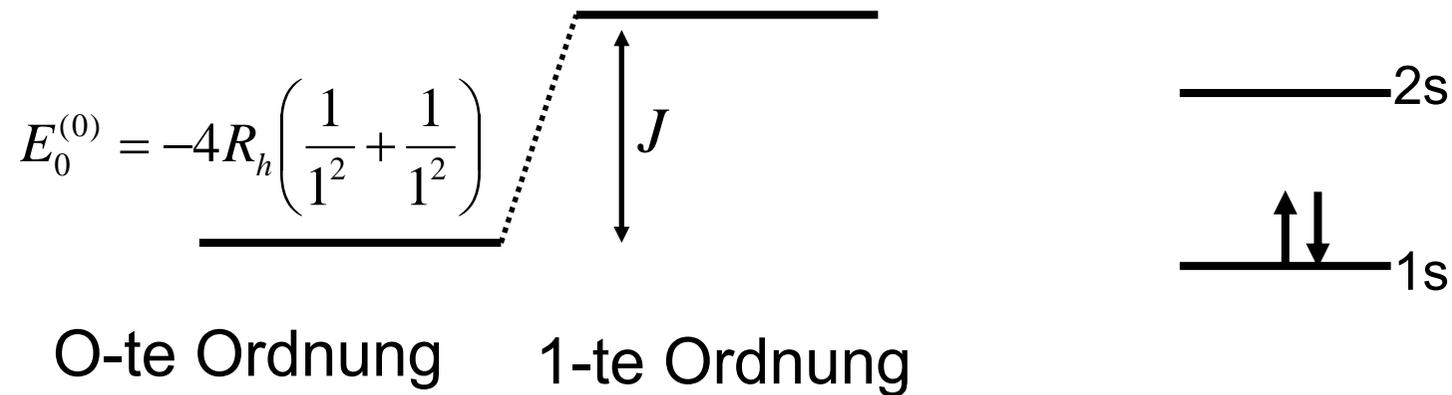
1-te Ordnung:

$$E_0^{(1)} = \left\langle \varphi_{1s}^{(1)} \varphi_{1s}^{(2)} \left| \hat{H}^{(1)} \right| \varphi_{1s}^{(1)} \varphi_{1s}^{(2)} \right\rangle = \int \left| \varphi_{1s}^{(1)} \right|^2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \left| \varphi_{1s}^{(2)} \right|^2 d^3x_1 d^3x_2 = J > 0$$

Coulombintegral

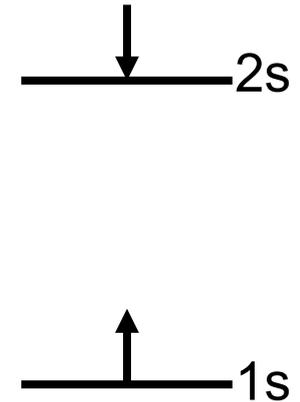
Beispiel: He-Atom, Grundzustand

$$E_0^{(1)} = \left\langle \varphi_{1s}^{(1)} \varphi_{1s}^{(2)} \left| \hat{H}^{(1)} \right| \varphi_{1s}^{(1)} \varphi_{1s}^{(2)} \right\rangle = \int |\varphi_{1s}^{(1)}|^2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} |\varphi_{1s}^{(2)}|^2 d^3x_1 d^3x_2 = J > 0$$



Beispiel: He-Atom, angeregter Zustand

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_1} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_2}}_{\hat{H}^{(0)}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}}_{\hat{H}^{(1)}}$$



0-te Ordnung: $E_0^{(0)} = -4R_h \left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} \right)$

$$\Psi_0^{(0)} = \varphi_{1s}^{(1)} \cdot \varphi_{2s}^{(2)}$$

oder $\Psi_0^{(0)} = \varphi_{1s}^{(2)} \cdot \varphi_{2s}^{(1)} \Rightarrow$ Entartung

Zeitunabhängige Störungstheorie

Entartete Zustände

Lösungen: 1. Ordnung

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \Psi_k^{(0)}$$

Nenner=0 \Rightarrow Summe divergiert, ausser wenn Zähler auch 0

\Rightarrow Diagonalisiere $H^{(1)}$ innerhalb des Blocks entarteter Zustände.
Die Energien 1.Ordnung sind dann die entsprechenden
Eigenwerte

Beispiel: He-Atom, angeregter Zustand

0-te Ordnung: $E_0^{(0)} = -4R_h \left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} \right)$

$$\Psi_0^{(0)} = \varphi_{1s}^{(1)} \cdot \varphi_{2s}^{(2)}$$

oder $\Psi_0^{(0)} = \varphi_{1s}^{(2)} \cdot \varphi_{2s}^{(1)} \Rightarrow$ Entartung

1-te Ordnung:

$$H^{(1)} = \begin{pmatrix} J & K \\ K & J \end{pmatrix}$$

mit:

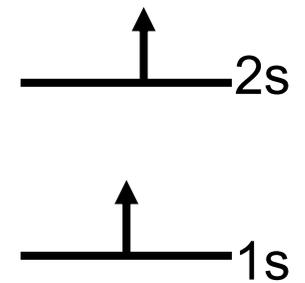
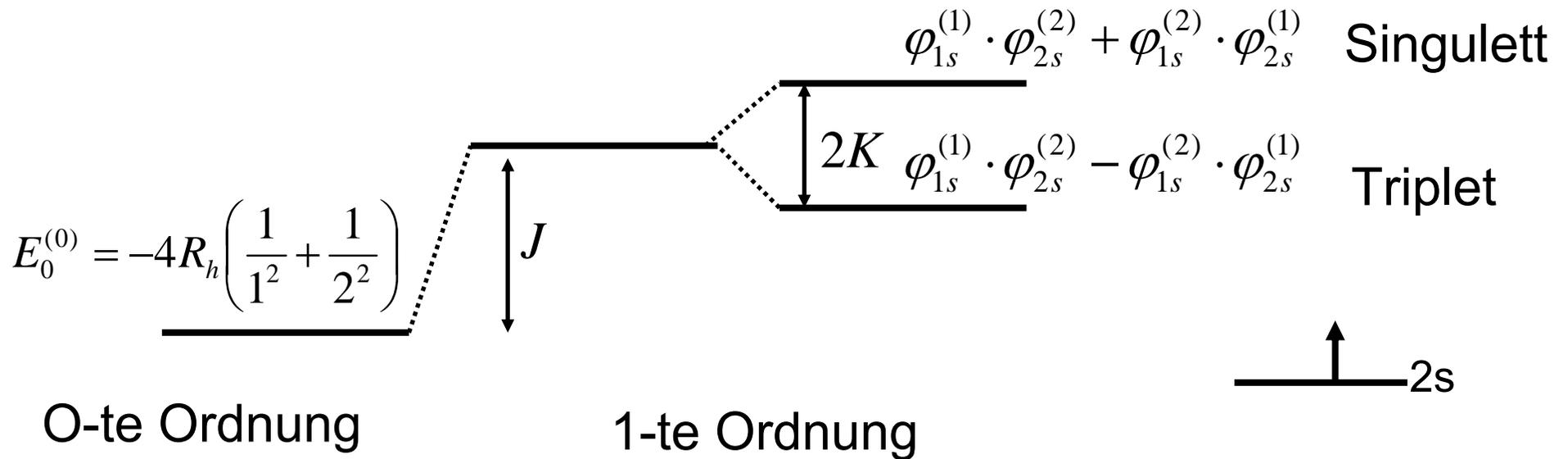
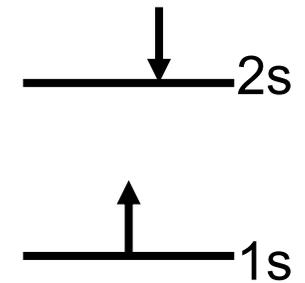
$$H^{(1)}_{11} = \left\langle \varphi_{1s}^{(1)} \varphi_{2s}^{(2)} \left| \hat{H}^{(1)} \right| \varphi_{1s}^{(1)} \varphi_{2s}^{(2)} \right\rangle = J > 0 \quad \text{Coulombintegral}$$

$$H^{(1)}_{22} = \left\langle \varphi_{1s}^{(2)} \varphi_{2s}^{(1)} \left| \hat{H}^{(1)} \right| \varphi_{1s}^{(2)} \varphi_{2s}^{(1)} \right\rangle = J > 0$$

$$H^{(1)}_{12} = \left\langle \varphi_{1s}^{(1)} \varphi_{2s}^{(2)} \left| \hat{H}^{(1)} \right| \varphi_{1s}^{(2)} \varphi_{2s}^{(1)} \right\rangle = K > 0 \quad \text{Austauschintegral}$$

He-Atom, angeregter Zustand

$$H^{(1)} = \begin{pmatrix} J & K \\ K & J \end{pmatrix}$$



Pauli Prinzip

Für identische Teilchen gilt:

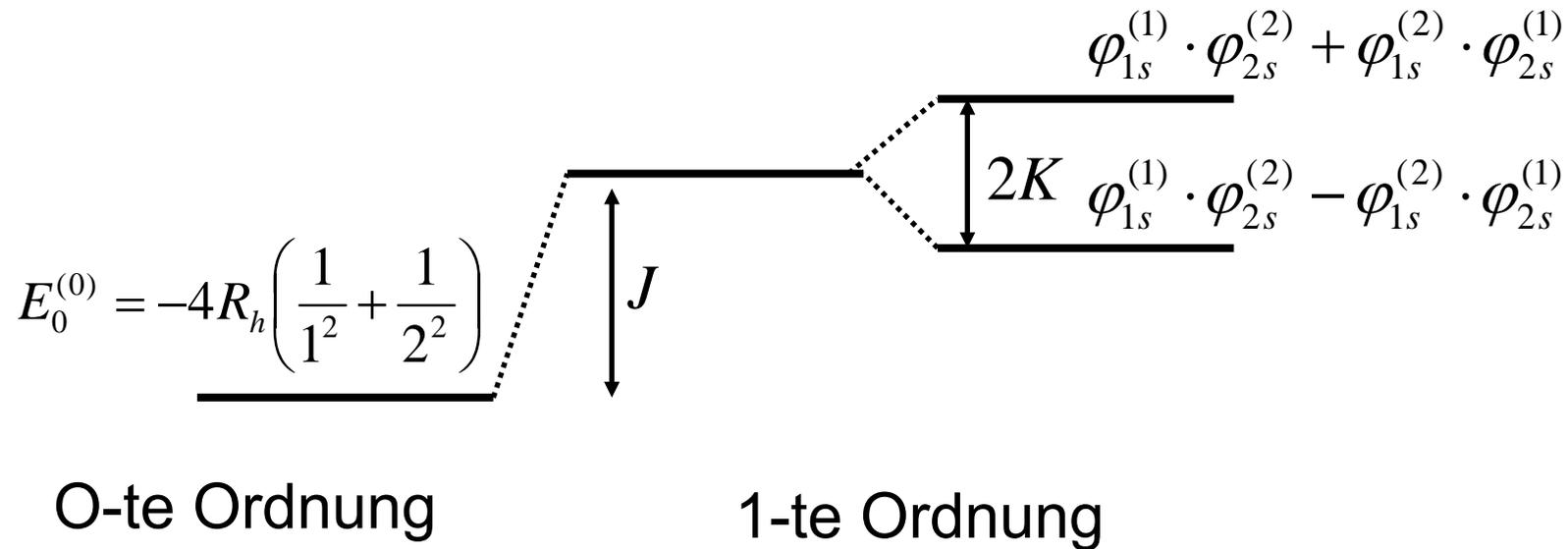
- Sie sind prinzipiell nicht unterscheidbar.
- Für Fermionen, i.e. Spin-1/2 Teilchen wie Elektronen:
Die Gesamtwellenfunktion ist antisymmetrisch bezüglich vertauschen der Teilchen
- (Für Bosonen, i.e. ganzzahliger Spin: Die Gesamtwellenfunktion ist symmetrisch bezüglich Vertauschen der Teilchen)

Daraus folgt:

- Zwei Elektronen müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden

He-Atom, angeregter Zustand

$$H^{(1)} = \begin{pmatrix} J & K \\ K & J \end{pmatrix}$$



Der Spin

1 Elektron: spin up, \uparrow , α

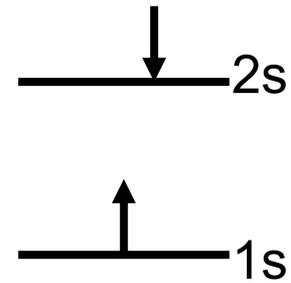
spin down, \downarrow , β

2 Elektronen: Singulett, $\uparrow\downarrow$, $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$

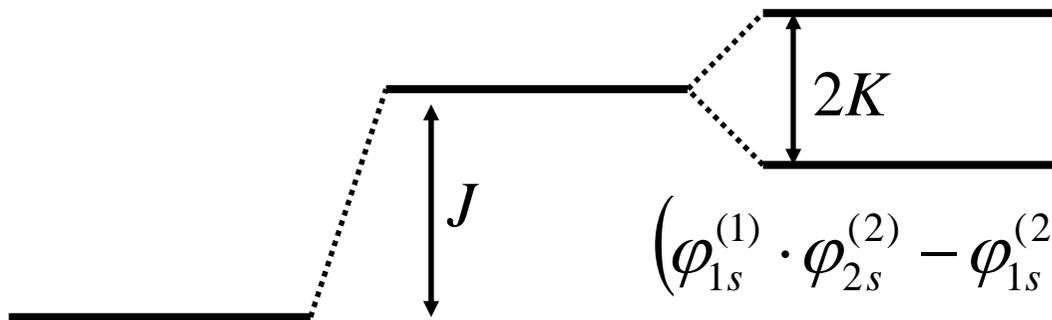
Triplet $\uparrow\uparrow$ $\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases}$

Beispiel: He-Atom, angeregter Zustand

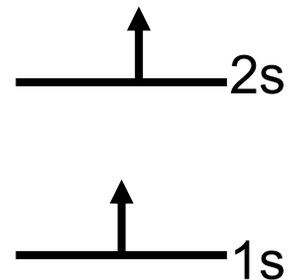
$$H^{(1)} = \begin{pmatrix} J & K \\ K & J \end{pmatrix}$$



$$\left(\varphi_{1s}^{(1)} \cdot \varphi_{2s}^{(2)} + \varphi_{1s}^{(2)} \cdot \varphi_{2s}^{(1)} \right)$$

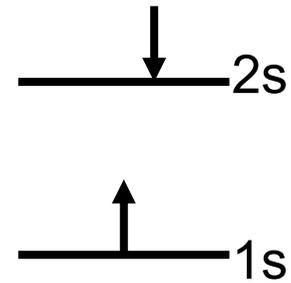


$$\left(\varphi_{1s}^{(1)} \cdot \varphi_{2s}^{(2)} - \varphi_{1s}^{(2)} \cdot \varphi_{2s}^{(1)} \right)$$

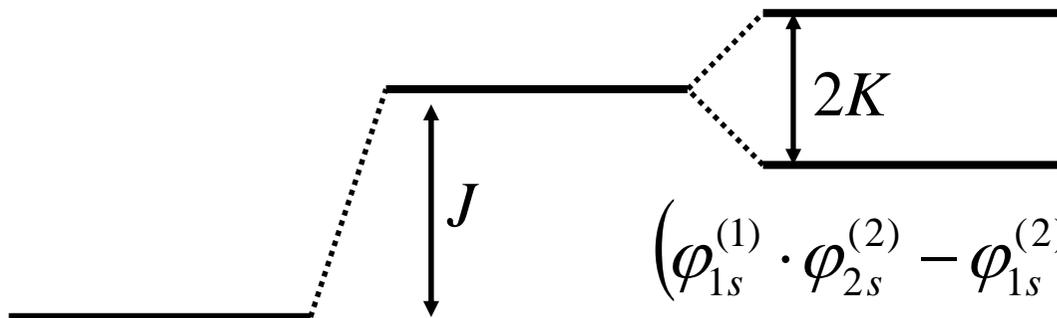


Beispiel: He-Atom, angeregter Zustand

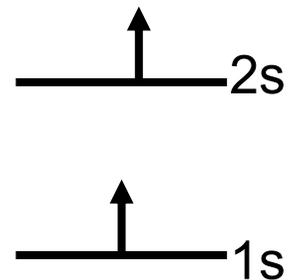
$$H^{(1)} = \begin{pmatrix} J & K \\ K & J \end{pmatrix}$$



$$\left(\varphi_{1s}^{(1)} \cdot \varphi_{2s}^{(2)} + \varphi_{1s}^{(2)} \cdot \varphi_{2s}^{(1)} \right) \cdot (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))$$



$$\left(\varphi_{1s}^{(1)} \cdot \varphi_{2s}^{(2)} - \varphi_{1s}^{(2)} \cdot \varphi_{2s}^{(1)} \right) \cdot \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases}$$



Drehimpuls und Spin

Atkins und Friedman, Molecular
Quantum Mechanics, Kap. 4

Korrespondenzprinzip

	klassisch	quantenmechanisch
Ort	x	$\hat{x}\Psi \equiv x \cdot \Psi$
Impuls	p	$\hat{p}\Psi \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi$
Energie	E	$\hat{E}\Psi \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi$
Drehimpuls	l_z	$\hat{l}_z\Psi \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi$

Drehbewegungen in der QM

zuerst in 2D:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

reine Drehbewegung: $r = \text{const}$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = \frac{\hat{l}_z^2}{2I} \quad \text{mit dem Trägheitsmoment}$$
$$I = mr^2$$

SGL: $\hat{H}\Phi = E\Phi$

Lösungen: $\Phi = Ae^{im_l\varphi} + Be^{-im_l\varphi}$ mit $m_l = \left(\frac{2IE}{\hbar^2} \right)^{1/2}$

periodische Randbedingung

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi) \Rightarrow m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad E_{m_l} = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I}$$

ferner gilt: $\hat{l}_z \Phi = \hbar m_l \Phi$

jetzt in 3D

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)\end{aligned}$$

reine Drehbewegung: $r = \text{const}$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \equiv -\frac{\hbar^2}{2I} \Lambda^2 \quad \text{Legendrian}$$

SGL: $\hat{H}\Phi = E\Phi$

Lösungen: $\Lambda^2 Y_{l,m_l} = -l(l+1)Y_{l,m_l}$ Kugelflächenfunktionen

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

$$m_l = -l, \dots, +l$$

ferner: $\hat{l}_z Y_{l,m_l} = \hbar m_l Y_{l,m_l}$

Kugelflächenfunktionen (Spherical Harmonics)

Y_{lm}	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
$m = -3$				$\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \vartheta e^{-3i\varphi}$
$m = -2$			$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{-2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta e^{-2i\varphi}$
$m = -1$		$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{-i\varphi}$
$m = 0$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$
$m = 1$		$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{i\varphi}$
$m = 2$			$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta e^{2i\varphi}$
$m = 3$				$-\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \vartheta e^{3i\varphi}$

from Wikipedia

$$\begin{aligned}
\psi_{1,0,0} &= \psi_{1s} &= \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a}} \\
\psi_{2,0,0} &= \psi_{2s} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \\
\psi_{2,1,0} &= \psi_{2p_z} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos \theta \\
\psi_{2,1,|1|} &= \psi_{2p_x} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta \cos \phi \\
\psi_{2,1,|1|} &= \psi_{2p_y} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta \sin \phi \\
\psi_{3,0,0} &= \psi_{3s} &= \frac{1}{81} \left(\frac{1}{3\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left[27 - 18\frac{r}{a} + 2\left(\frac{r}{a}\right)^2\right] e^{-\frac{r}{3a}} \\
\psi_{3,1,0} &= \psi_{3p_z} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \cos \theta \\
\psi_{3,1,|1|} &= \psi_{3p_x} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \sin \theta \cos \phi \\
\psi_{3,1,|1|} &= \psi_{3p_y} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \sin \theta \sin \phi \\
\psi_{3,2,0} &= \psi_{3d_{z^2}} &= \frac{1}{81} \left(\frac{1}{6\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-\frac{r}{3a}} \left(3 \cos^2 \theta - 1\right)
\end{aligned}$$

mit Bohrradius

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.52\text{\AA}$$

Vektormodel des Drehimpuls

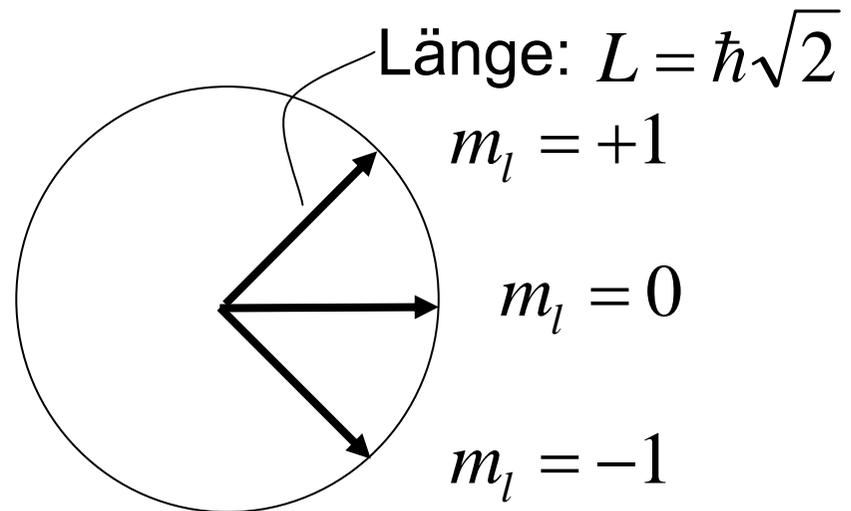
$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

klassisch: $E = \frac{L^2}{2I}$

Vergleich: $L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$

$$L_z = \hbar m_l$$

Beispiel: $l = 1$

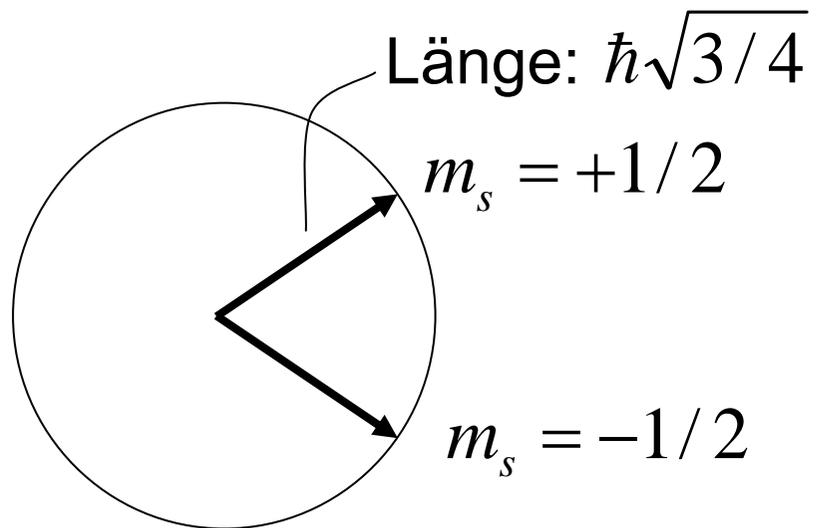


Vektormodel des Drehimpuls

Bahndrehimpuls: l ganzzahlig

Spin: s halbzahlig (kein klassisches Analogon)

Beispiel: $s = 1/2$



Kopplung von 2 Drehimpulsen:

$$l_{tot} = l_2 - l_1, \dots, l_2 + l_1$$

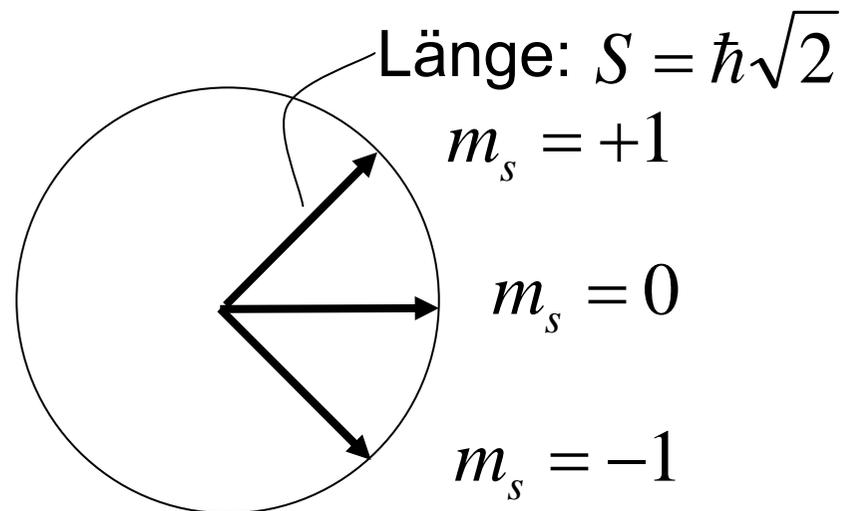
$$m_{tot} = m_2 + m_1$$

Beispiel: 2 Spins $S = 0, m_S = 0$

Singulett $\uparrow\downarrow$

$$S = 1, m_S = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$$

Triplet $\uparrow\uparrow$



Kopplung von 2 Drehimpulsen:

$$l_{tot} = l_2 - l_1, \dots, l_2 + l_1$$

$$m_{tot} = m_2 + m_1$$

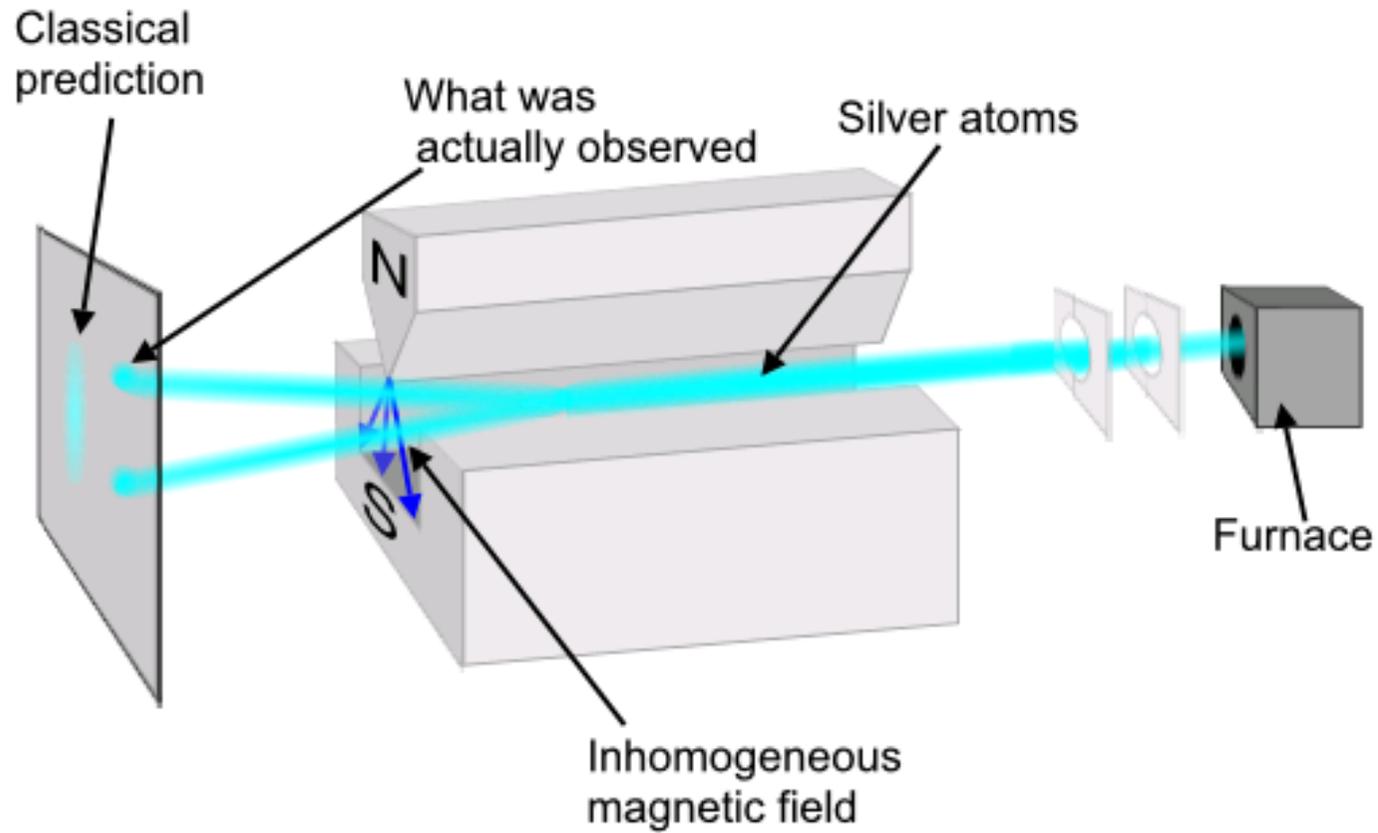
1 Elektron: spin up, \uparrow, α $m=+1/2$

spin down, \downarrow, β $m=-1/2$

2 Elektronen: Singulett, $\uparrow\downarrow$ $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$ $m_s=0$

Triplet $\uparrow\uparrow$ $\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & m_s=+1 \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) & m_s=0 \\ \beta(1)\beta(2) & m_s=-1 \end{cases}$

Stern Gerlach Experiment



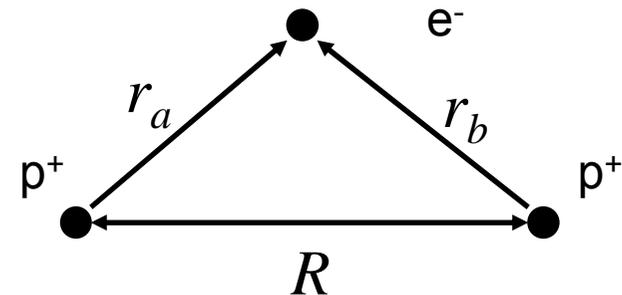
from Wikipedia

H₂-Molekül

Atkins und Friedman, Molecular
Quantum Mechanics, Kap. 8.6

Wiederholung: H_2^+ -Molekül

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$



Versuchsfunktionen (Basis): $\psi = c_a |1s_a\rangle + c_b |1s_b\rangle$

Entwickeln in dieser Basis \Rightarrow verallgemeinerte Eigenwertgleichung

Integrale:

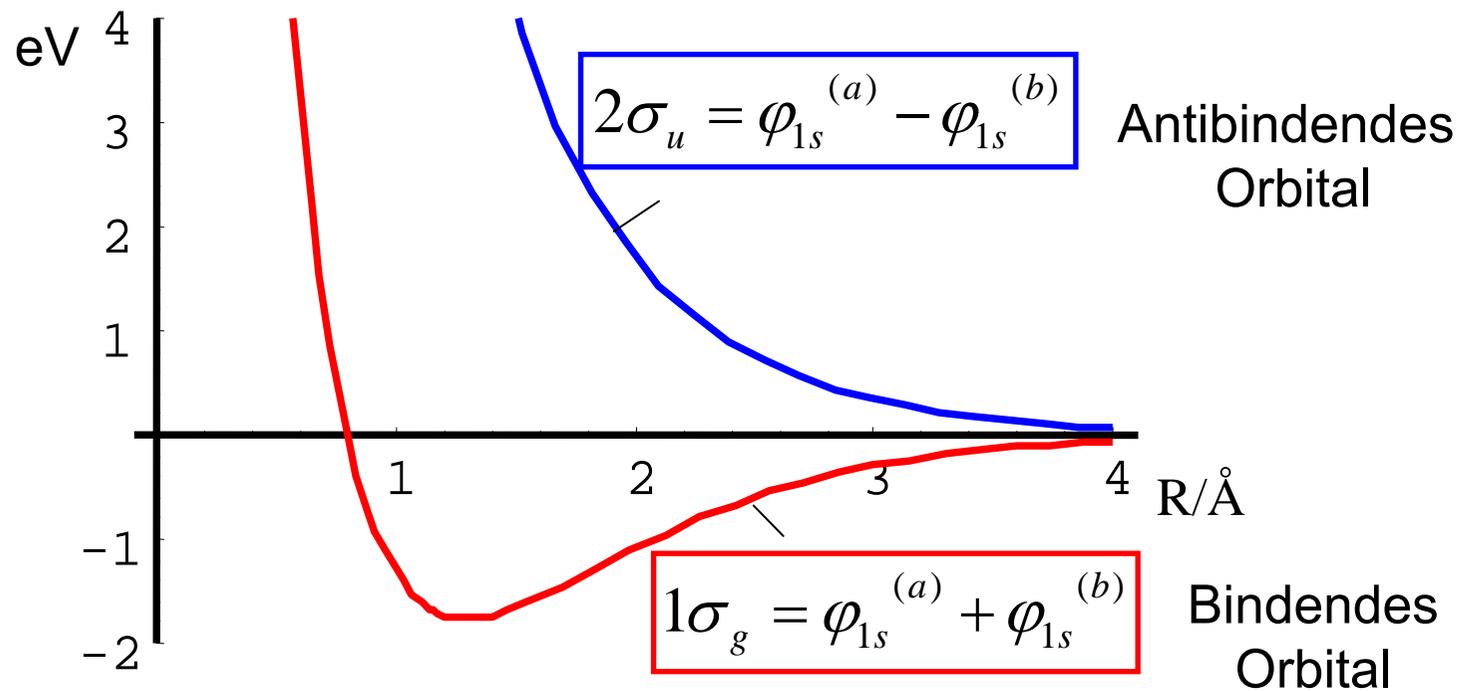
$$S = \langle 1s_a | 1s_b \rangle = e^{-R/a} \left(1 + \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right)$$

$$I = \langle 1s_a | \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_b} | 1s_a \rangle = -2R_h \frac{a}{R} \left(1 - e^{-2R/a} \left(1 + \frac{R}{a} \right) \right)$$

$$K = \langle 1s_a | \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_a} | 1s_b \rangle = -2R_h e^{-R/a} \left(1 + \frac{R}{a} \right)$$

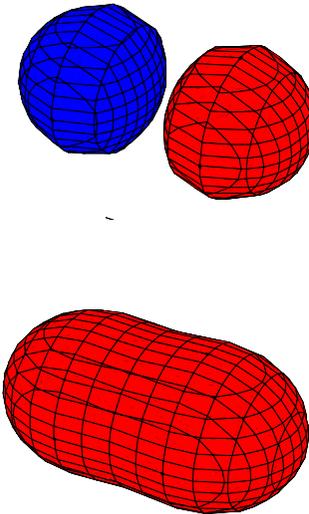
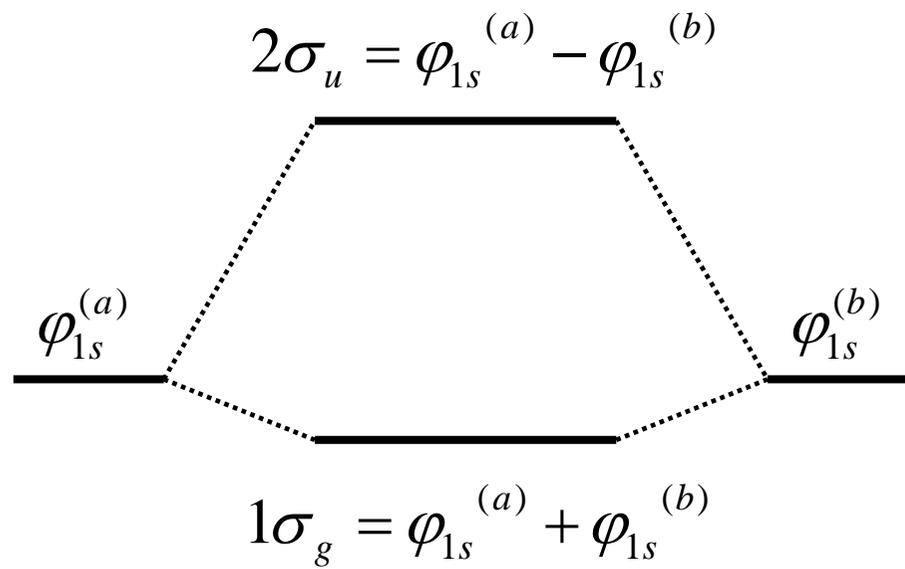
$$\varepsilon_s = -R_h + \frac{I + K}{1 + S} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R}$$

$$\varepsilon_a = -R_h + \frac{I - K}{1 - S} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R}$$

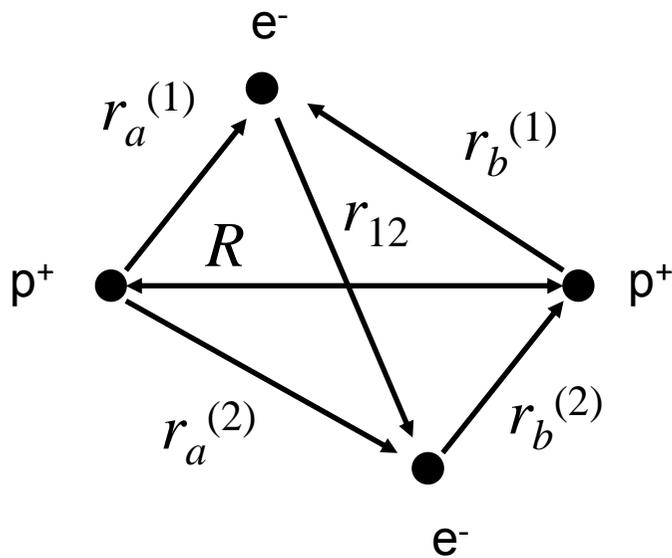


$$\varepsilon_s = -R_h + \frac{I + K}{1 + S} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R}$$

$$\varepsilon_a = -R_h + \frac{I - K}{1 - S} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R}$$



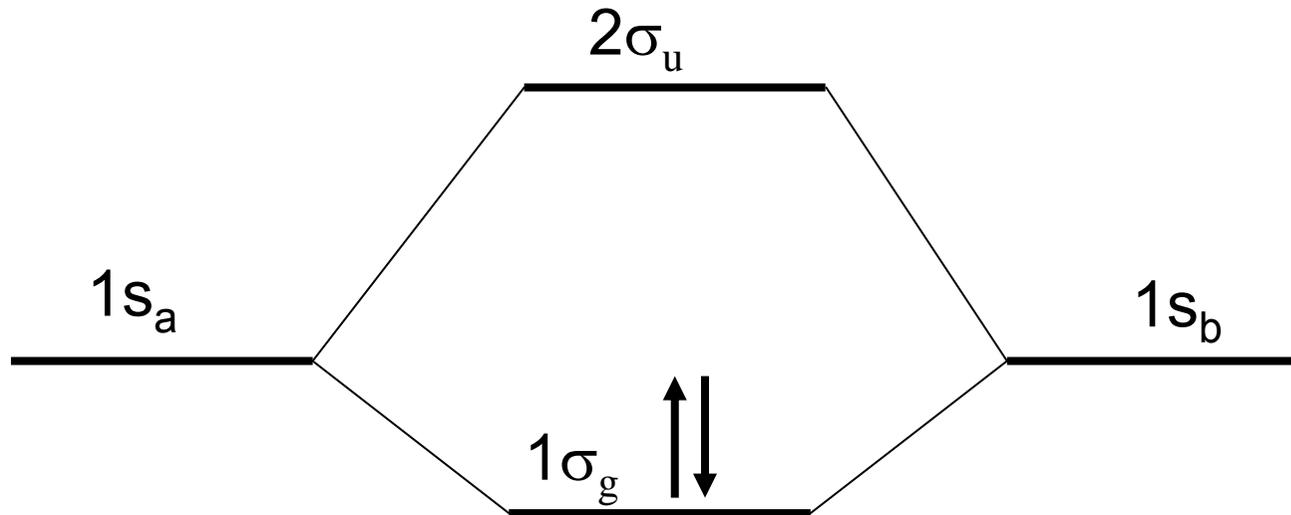
H₂-Molekül



$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a^{(1)}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b^{(1)}} \\
 & + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a^{(2)}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b^{(2)}} \\
 & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \\
 & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}}
 \end{aligned}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \hat{H}^{(0)}$$

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \hat{H}^{(1)}$$

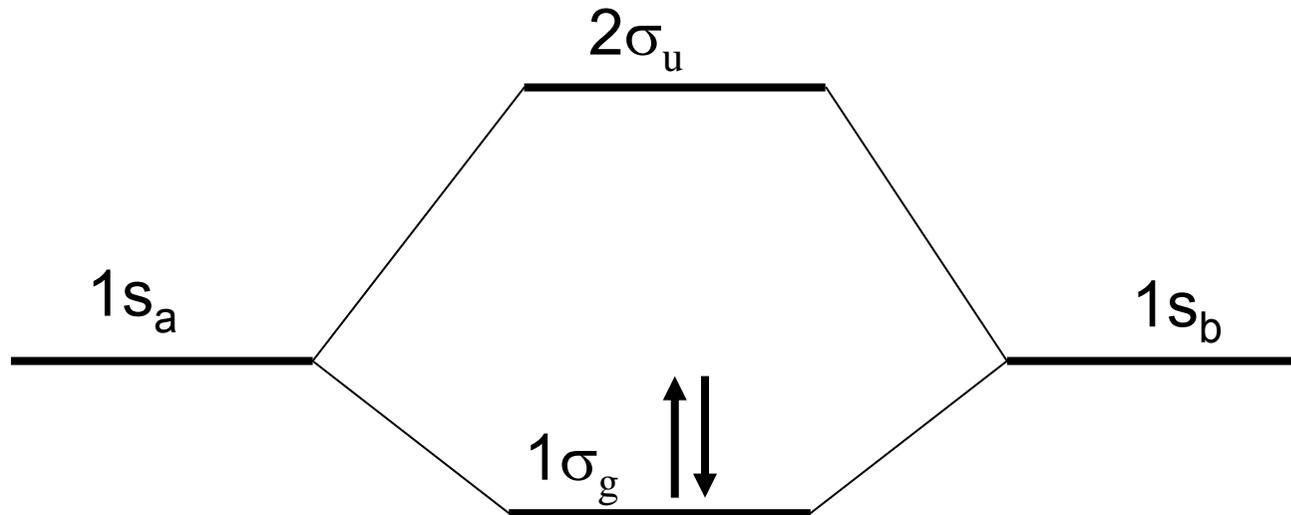
H₂-Molekül



Grundzustand $\epsilon_g^{(0)} = 2 \times \left[-R_h + \frac{I + K}{1 + S} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$

0-te Ordnung: $\Psi_1^{(0)} = 1\sigma_g^{(1)} \cdot 1\sigma_g^{(2)}$

H₂-Molekül



Grundzustand

$$\varepsilon_g^{(1)} = \left\langle 1\sigma_g(1) \cdot 1\sigma_g(2) \left| \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(1) \cdot 1\sigma_g(2) \right\rangle$$

1-te Ordnung:

$$= \frac{j + 2k + m + 4l}{2(1 + S)^2}$$

mit:

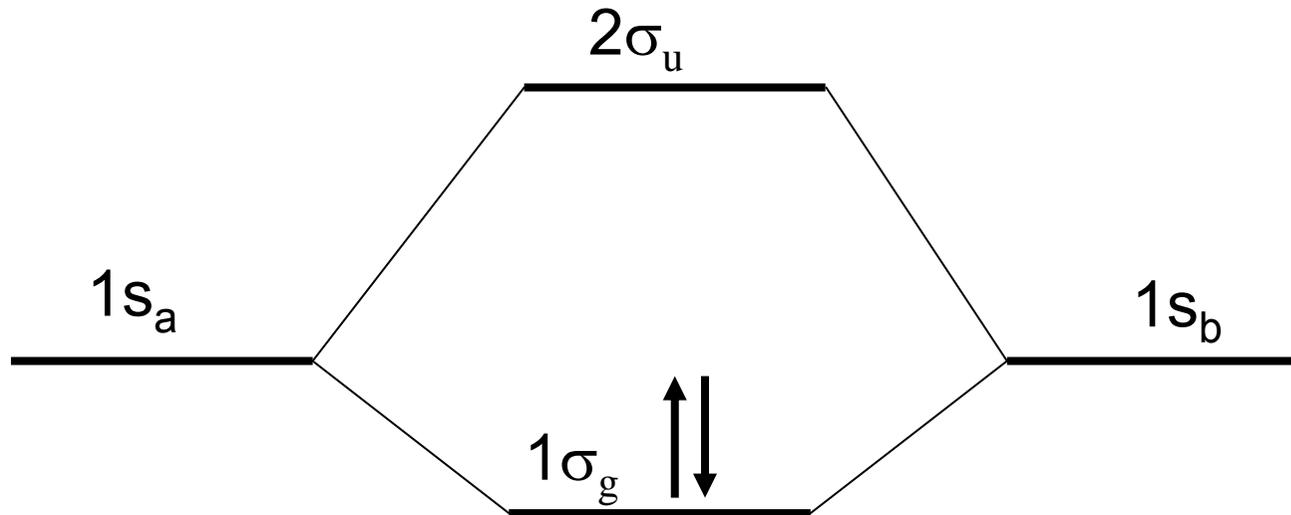
$$j = \left\langle 1s_a^{(1)} 1s_b^{(2)} \left| \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1s_a^{(1)} 1s_b^{(2)} \right\rangle$$

$$k = \left\langle 1s_a^{(1)} 1s_b^{(1)} \left| \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1s_a^{(2)} 1s_b^{(2)} \right\rangle$$

$$l = \left\langle 1s_a^{(1)} 1s_a^{(1)} \left| \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1s_a^{(2)} 1s_b^{(2)} \right\rangle$$

$$m = \left\langle 1s_a^{(1)} 1s_a^{(2)} \left| \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1s_a^{(1)} 1s_a^{(2)} \right\rangle$$

H₂-Molekül



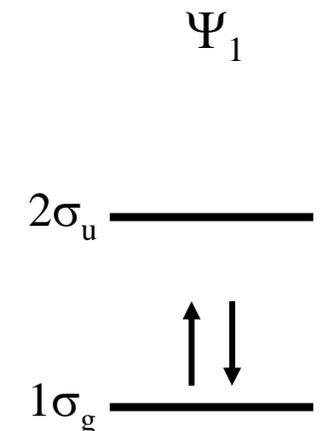
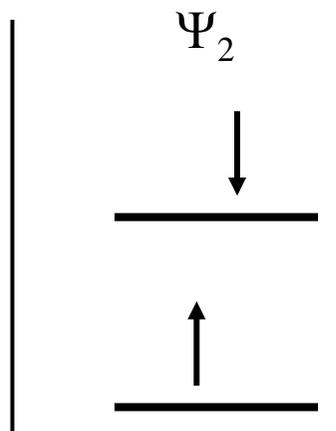
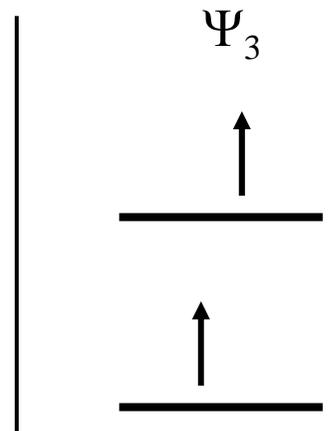
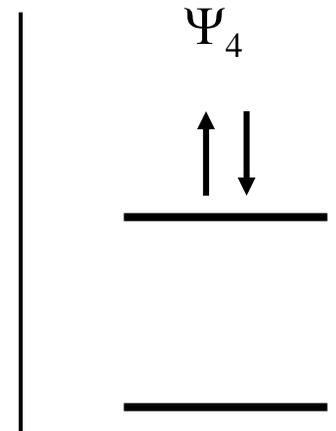
Grundzustand $\varepsilon_g^{(1)} = \langle 1\sigma_g(1) \cdot 1\sigma_g(2) | \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} | 1\sigma_g(1) \cdot 1\sigma_g(2) \rangle$

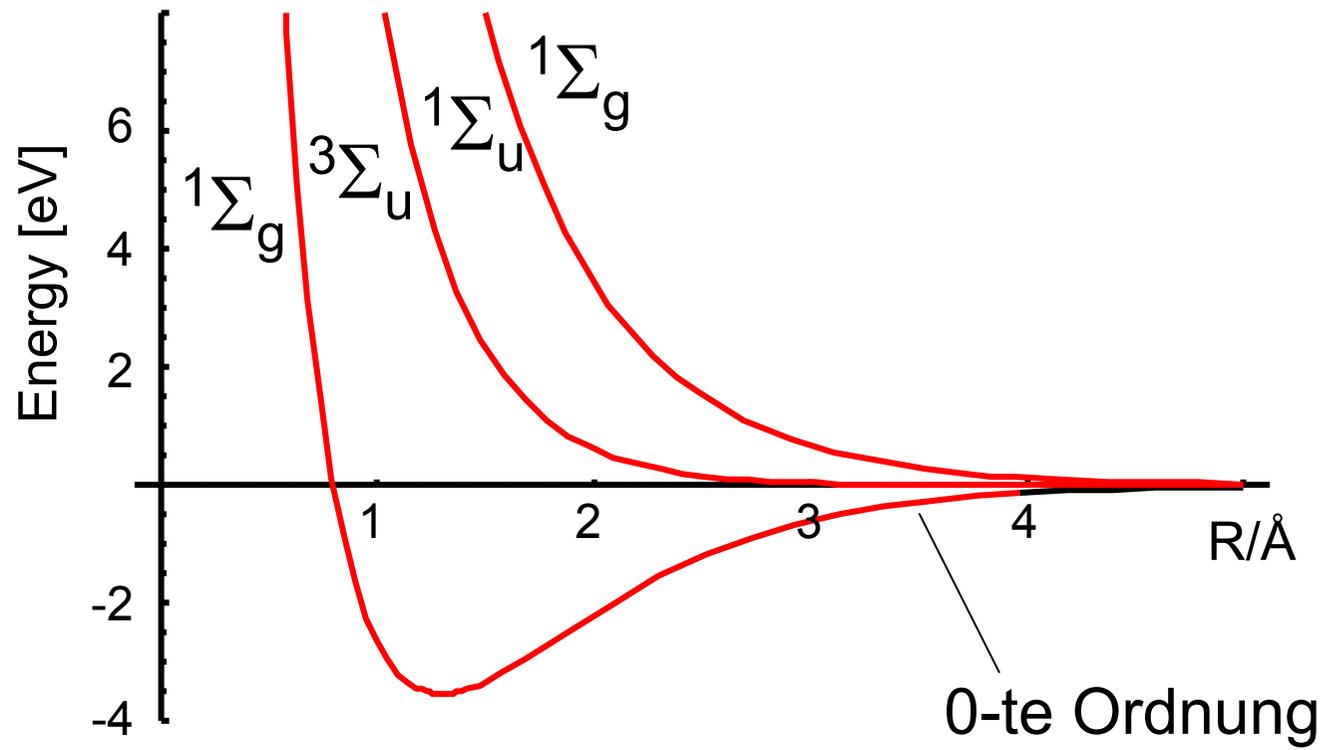
1-te Ordnung: $= \frac{j + 2k + m + 4l}{2(1 + S)^2}$

Bindungsenergie: -3.67 eV, experimenteller Wert: -4.49 eV

Bindungsabstand fast exakt: 0.74 Å

Configuration Interaction

	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4
				
räumlicher Anteil der Wellenfunktion	$1\sigma_g(1)1\sigma_g(2)$ symmetrisch bezüglich vertauschen, gerade Funktion in x	$1\sigma_g(1)2\sigma_u(2) + 1\sigma_u(2)2\sigma_g(1)$ symmetrisch, ungerade	$1\sigma_g(1)2\sigma_u(2) - 1\sigma_u(2)2\sigma_g(1)$ antisymmetrisch, ungerade	$2\sigma_u(1)2\sigma_u(2)$ symmetrisch, gerade
Spinanteil	$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$	$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$	$\alpha(1)\alpha(2)$ $b(1)b(2)$ $\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)$	$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$
	Singulett ${}^1\Sigma_g$	Singulett ${}^1\Sigma_u$	Triplet ${}^3\Sigma_u$	Singulett ${}^1\Sigma_g$



Zeitunabhängige Störungstheorie

Entartete Zustände

Lösungen: 1. Ordnung

$$\Psi_i^{(1)} = \Psi_i^{(0)} + \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \Psi_k^{(0)}$$

Nenner=0 \Rightarrow Summe divergiert, ausser wenn Zähler auch 0

\Rightarrow Diagonalisiere $H^{(1)}$ innerhalb des Blocks entarteter Zustände.
Die Energien 1.Ordnung sind dann die entsprechenden
Eigenwerte

- Gilt auch wenn Nenner klein
- Zustände unterschiedlicher Symmetrie koppeln jedoch nicht

$$H_{ij}^{(1)} = \langle \Psi_i | \hat{H}^{(1)} | \Psi_j \rangle$$

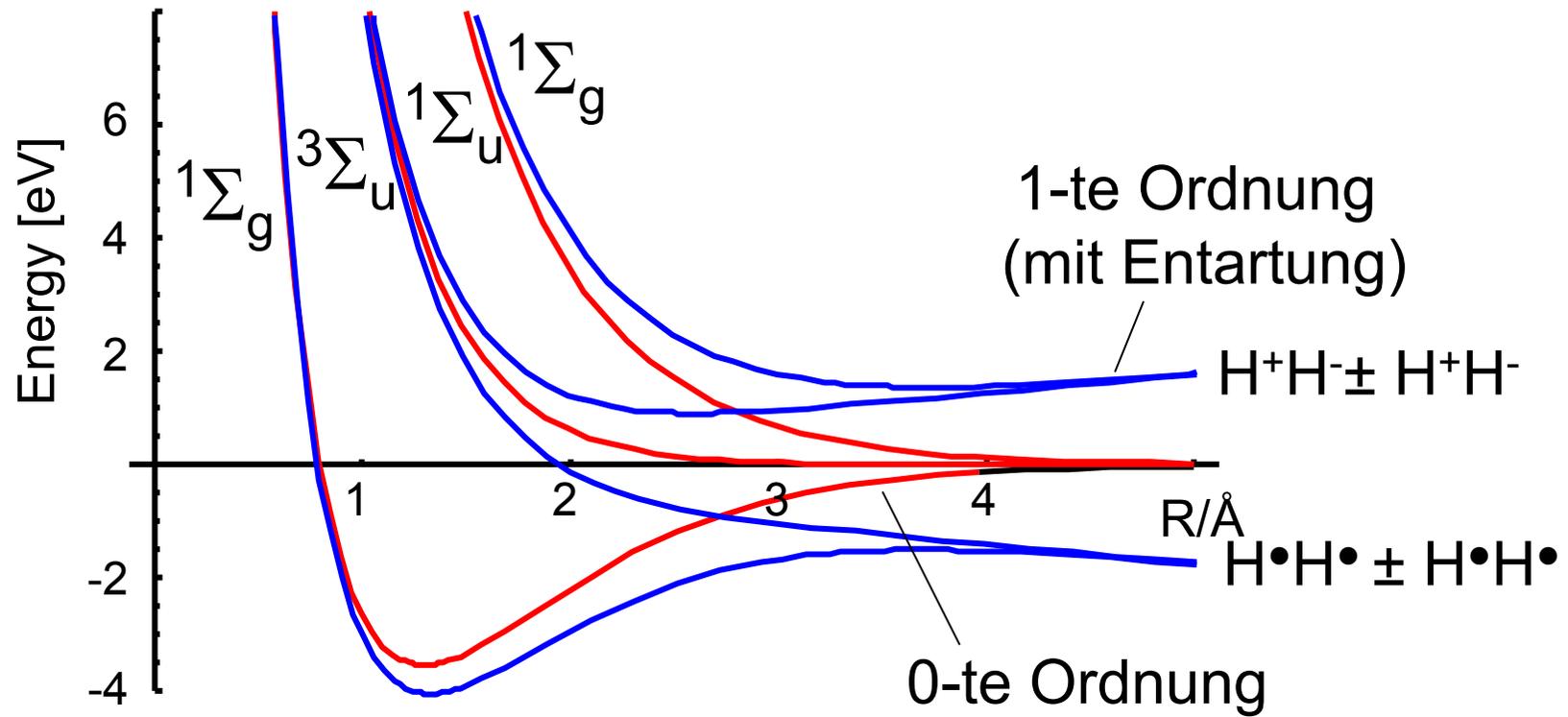
mit $\{\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4\} =$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2), \\ 1\sigma_g(1)2\sigma_u(2) + 2\sigma_u(1)1\sigma_g(2), \\ 1\sigma_g(1)2\sigma_u(2) - 2\sigma_u(1)1\sigma_g(2), \\ 2\sigma_u(1)2\sigma_u(2) \end{array} \right\}$$

$$H_{14}^{(1)} = \langle \Psi_1 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_4 \rangle \neq 0$$

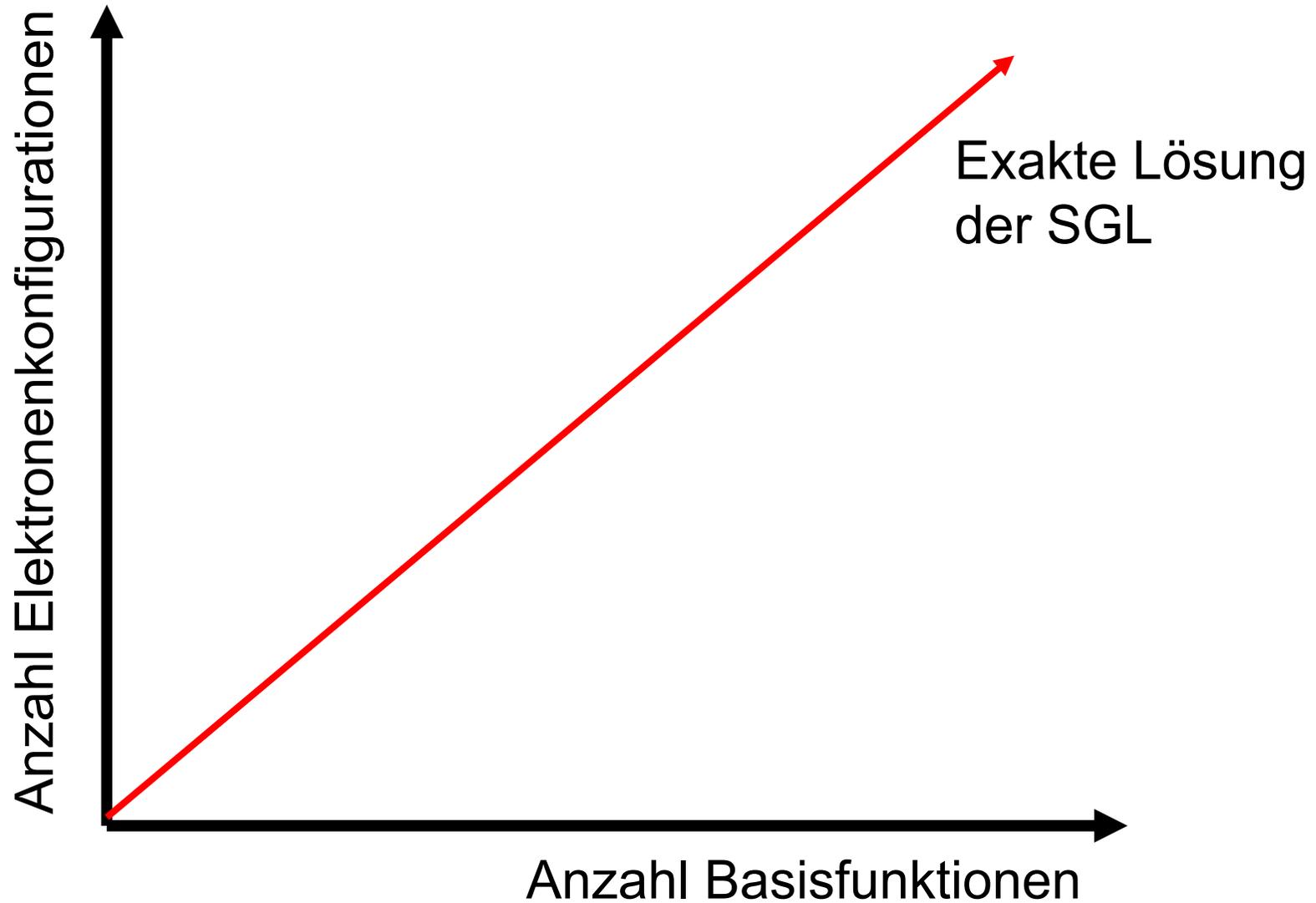
alle anderen Ausserdiagonal-Matrixelemente sind 0,
da unterschiedliche Symmetrie

H₂: Configuration Interaction





Numerisch exakte Lösung der SGL



Zusammenfassung



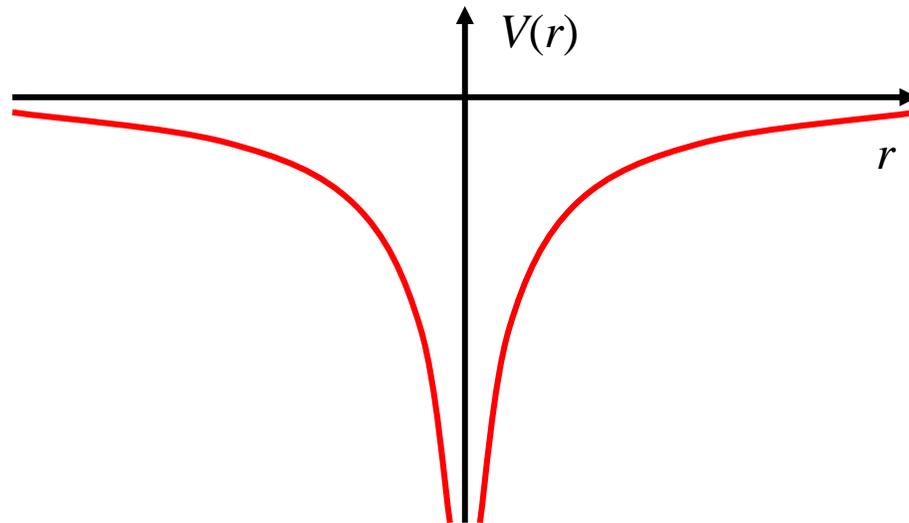
Versagen der klassischen Physik um 1900

- Stabilität klassischer Bahnen
- Strahlungsverlust
- Welle-Teilchen Dualismus
- Diskrete Spektren

Die fundamentale Kraft, die Elektronen und Kerne zusammenhält:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_1 e_2}{|r|}$$

Coloumbwechselwirkung



Die Coloumbwechselwirkung zusammen mit der Schrödingergleichung erklärt prinzipiell (fast) alles in der Chemie.



Welle-Teilchen-Dualismus

Die zeitabhängige Schrödingergleichung als Wellengleichung für Teilchen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t)$$



Zeitunabhängige Schrödingergleichung

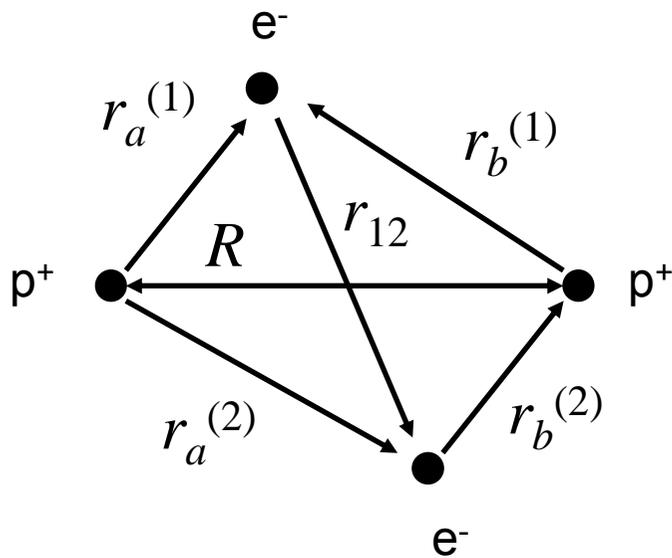
$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

Korrespondenzprinzip

	klassisch	quantenmechanisch
Ort	x	$\hat{x}\Psi \equiv x \cdot \Psi$
Impuls	p	$\hat{p}\Psi \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi$
Energie	E	$\hat{E}\Psi \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi$
Drehimpuls	l_z	$\hat{l}_z\Psi \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi$



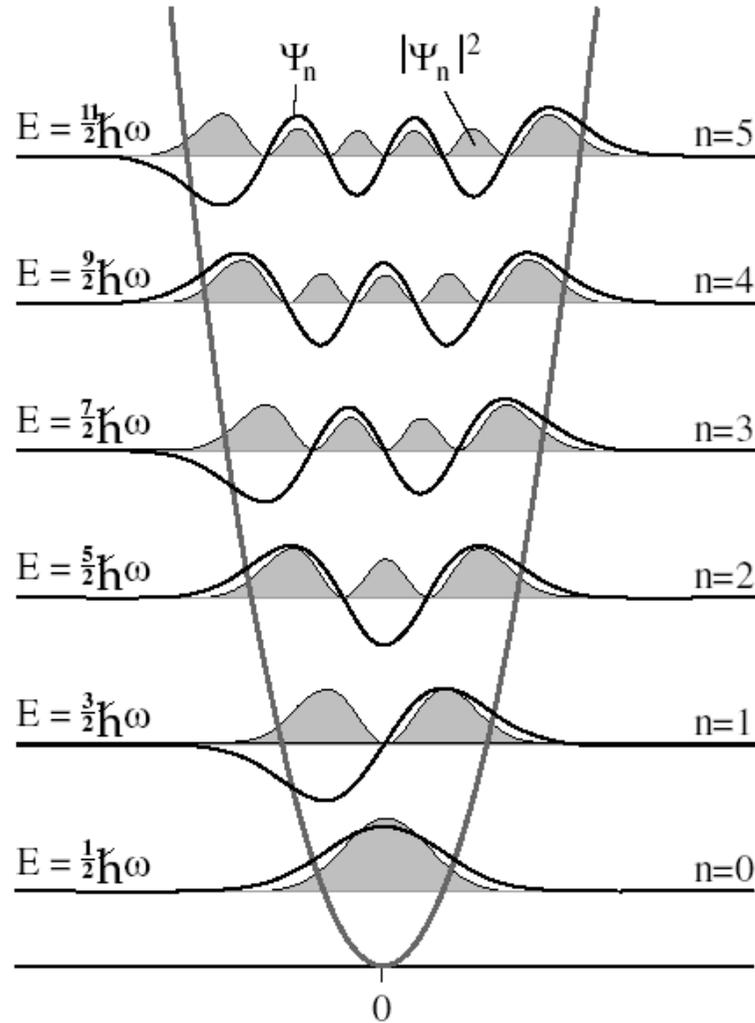
Beispiel: H₂-Molekül



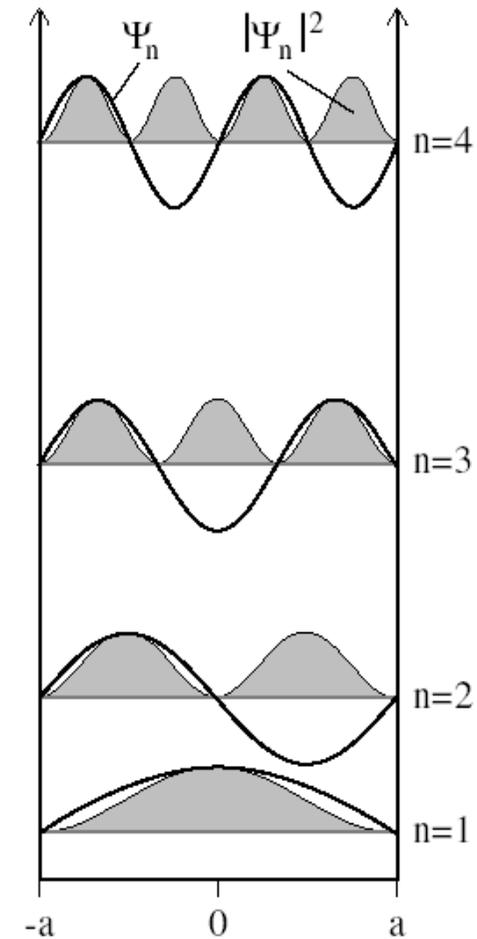
$$\begin{aligned}\hat{H} = & \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a^{(1)}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b^{(1)}} \\ & + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a^{(2)}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b^{(2)}} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\end{aligned}$$



Einfache QM-Modellsysteme



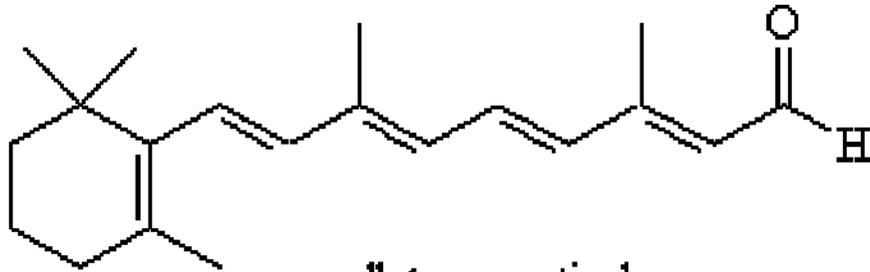
Harmonischer Oszillator



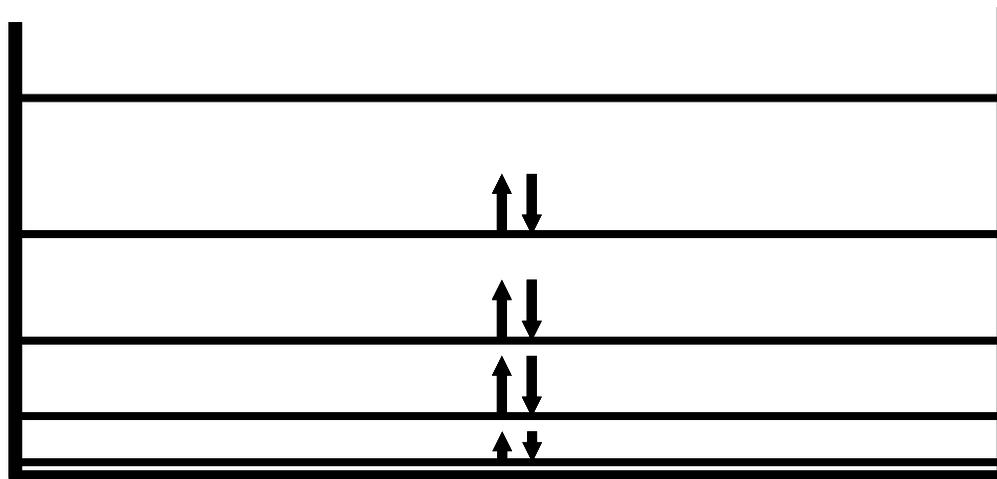
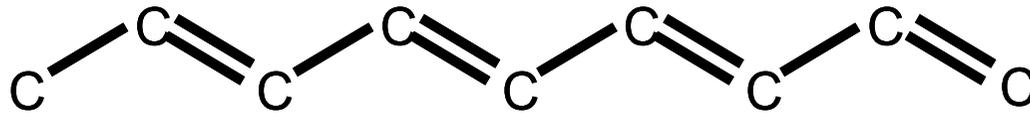
Teilchen-im-Kasten



Teilchen-im-Kasten: Polyene

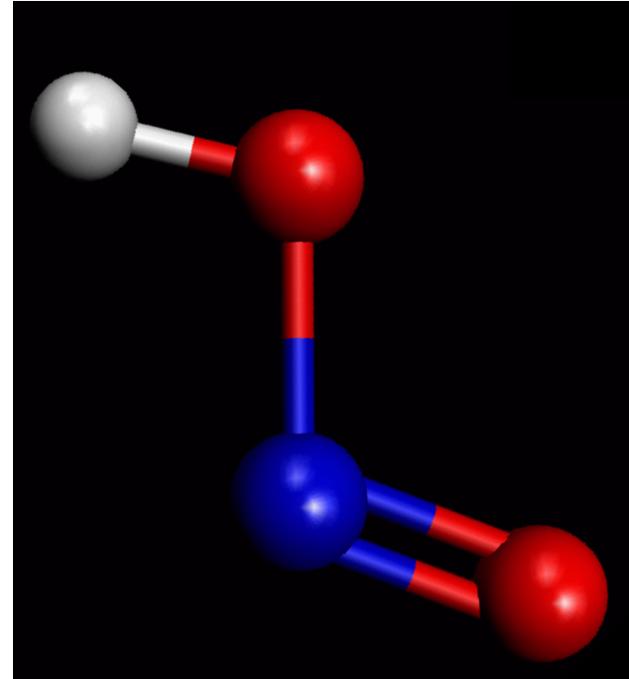
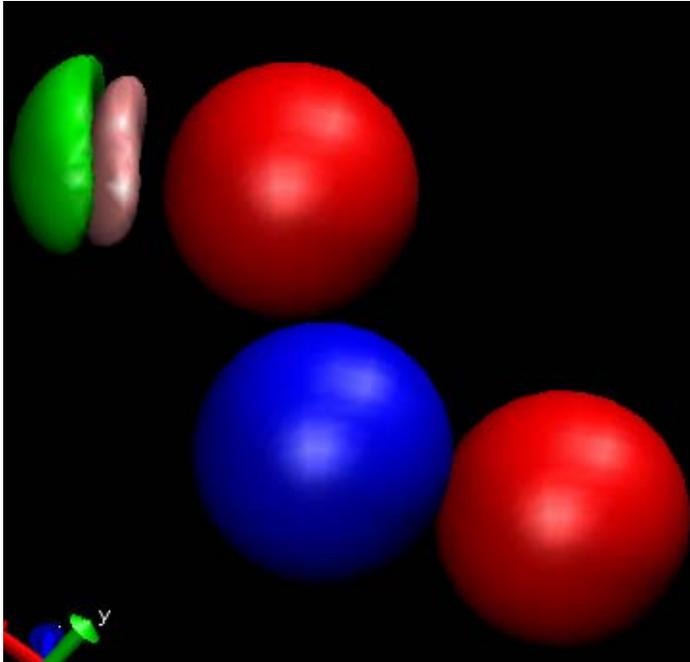


all-trans-retinal





Harmonischer Oszillator: Schwingungsspektroskopie



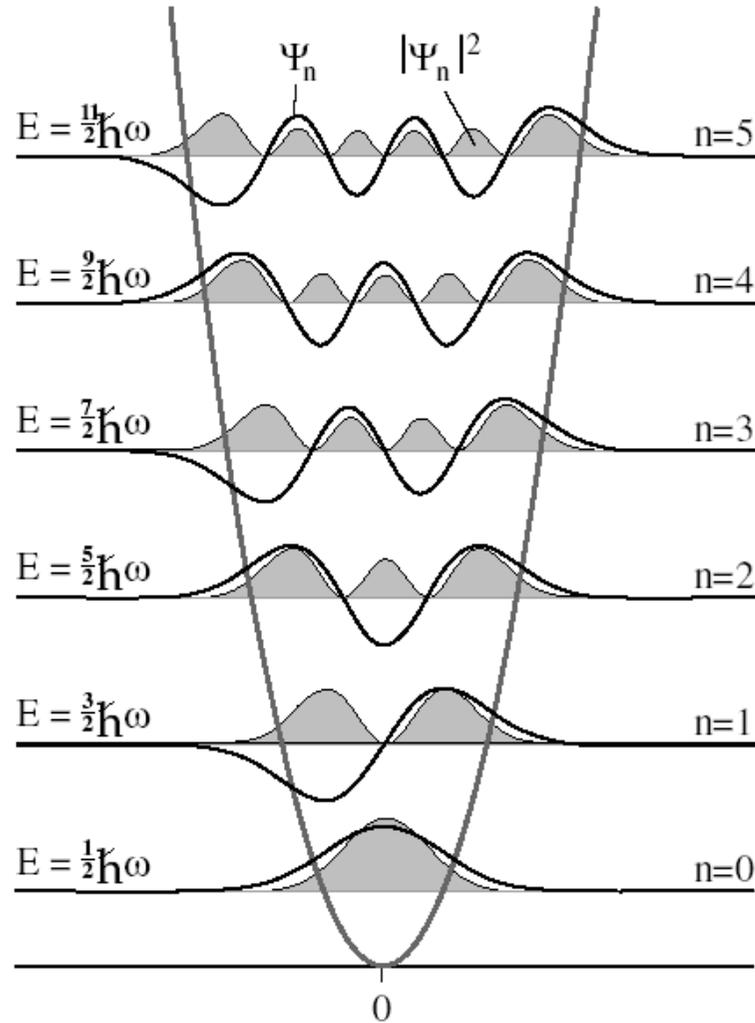
Eigenschaften QM Systeme

- Diskrete Energiezustände
- Teilchen delokalisiert
- höhere Zustände haben mehr Knoten
- je enger Teilchen eingesperrt ist, desto diskreter das Energiespektrum
- je leichter das Teilchen ist, desto diskreter das Energiespektrum
- Nullpunktsenergie
- Tunneleffekt
- In mehr als 1D: Symmetrie resultiert in Entartung der Zustände

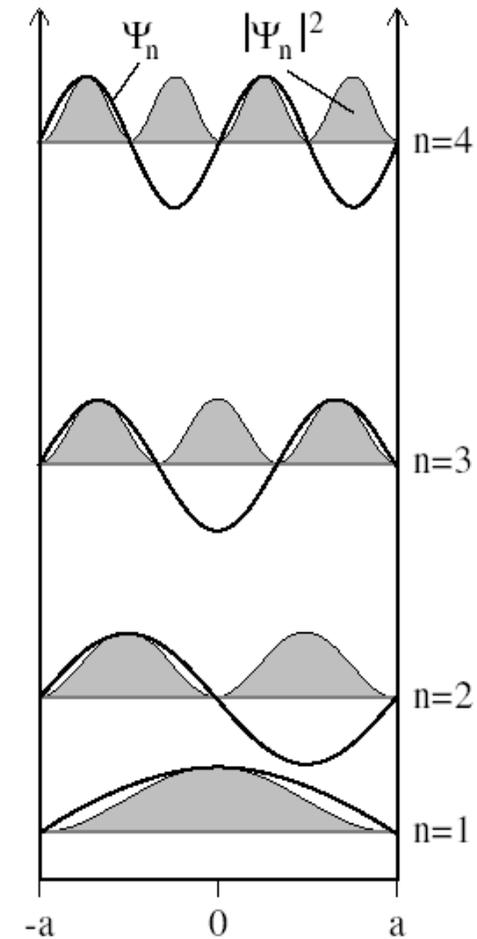
$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} n^2$$
$$n = 1, 2, 3, \dots$$



Einfache QM-Modellsysteme



Harmonischer Oszillator



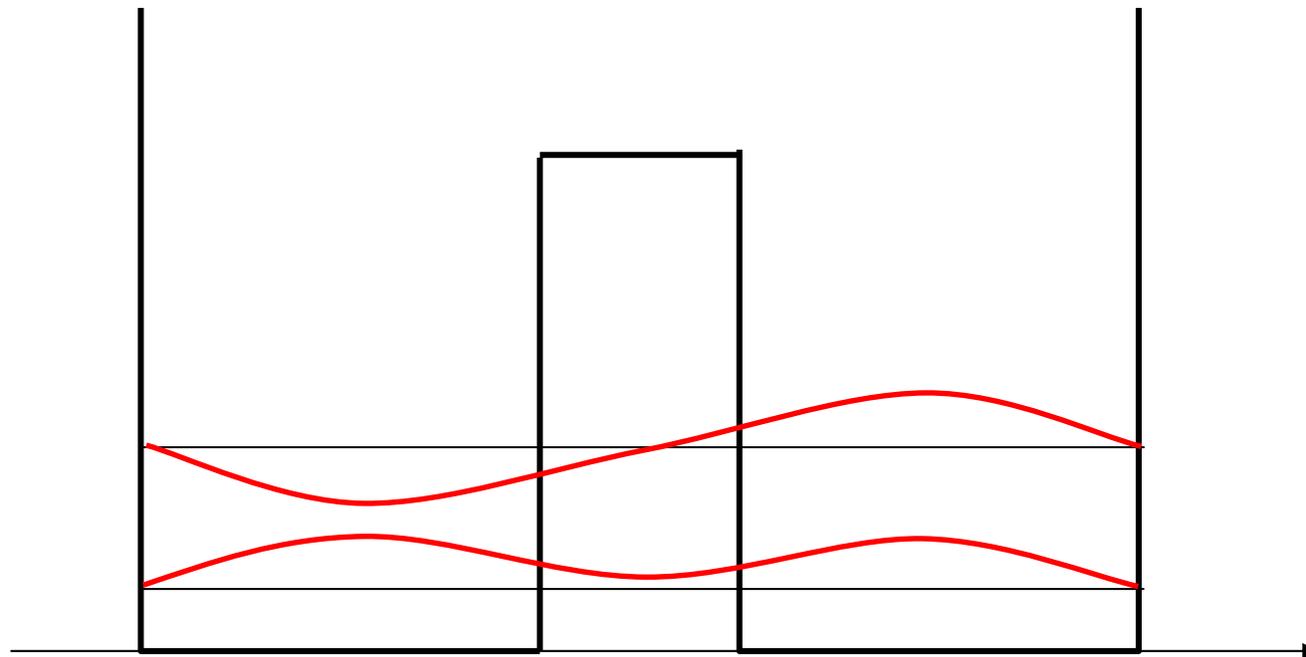
Teilchen-im-Kasten

Eigenschaften QM Systeme

- Diskrete Energiezustände
- Teilchen delokalisiert
- höhere Zustände haben mehr Knoten
- je enger Teilchen eingesperrt ist, desto diskreter das Energiespektrum
- je leichter das Teilchen ist, desto diskreter das Energiespektrum
- Nullpunktsenergie
- Tunneleffekt
- In mehr als 1D: Symmetrie resultiert in Entartung der Zustände

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} n^2$$
$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Tunnelaufspaltung



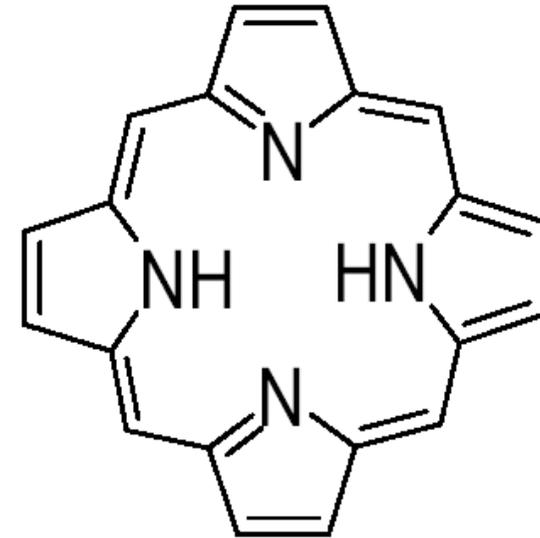
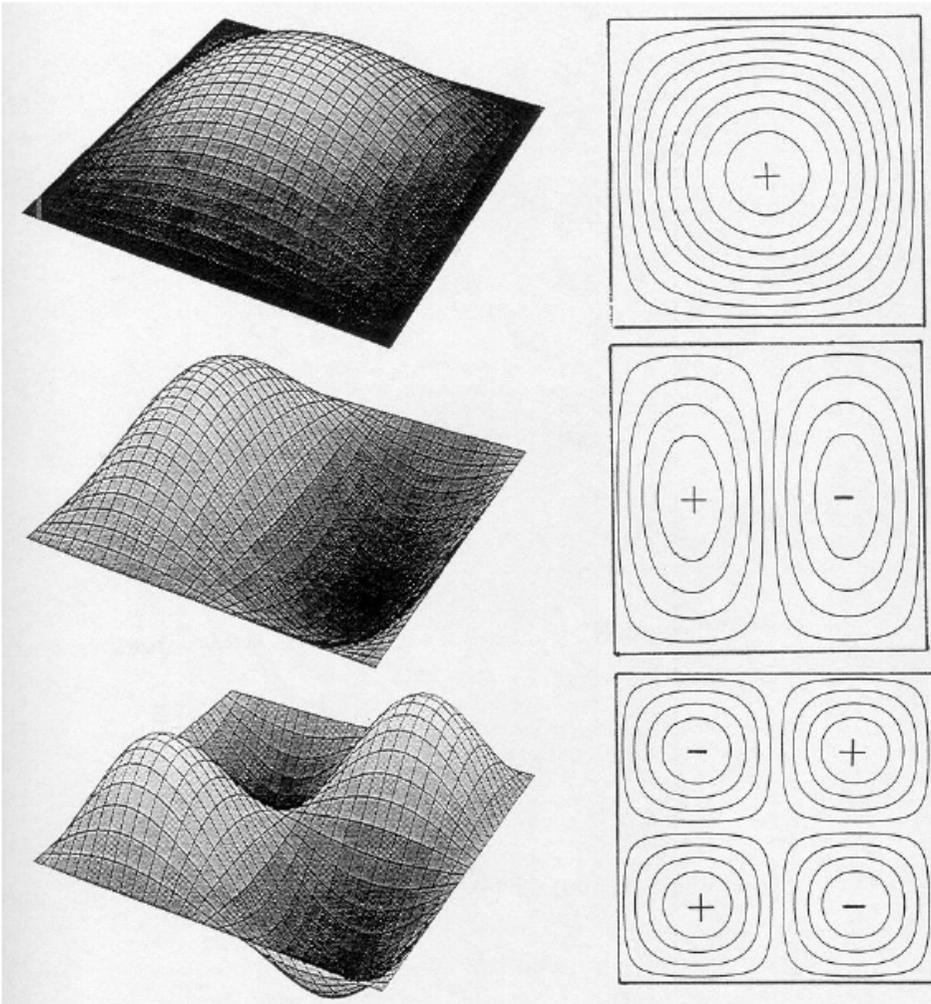
Eigenschaften QM Systeme

- Diskrete Energiezustände
- Teilchen delokalisiert
- höhere Zustände haben mehr Knoten
- je enger Teilchen eingesperrt ist, desto diskreter das Energiespektrum
- je leichter das Teilchen ist, desto diskreter das Energiespektrum
- Nullpunktsenergie
- Tunneleffekt
- In mehr als 1D: Symmetrie resultiert in Entartung der Zustände

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} n^2$$
$$n = 1, 2, 3, \dots$$



Teilchen-im-2D-Kasten





Exakte Lösungen der SGL

- Teilchen im Kasten
- Harmonischer Oszillator
- Wasserstoffatom
- Drehimpuls (Teilchen auf Kresibahn oder Kugeloberfläche)
- ... ein paar mehr (aber meist nur Modellsysteme, keine realen Moleküle)



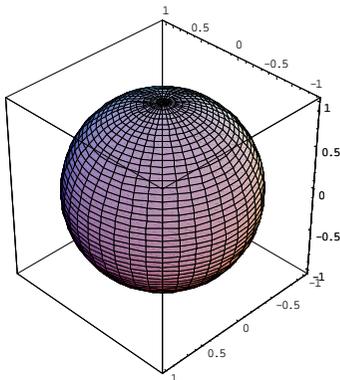
Wasserstoffatom

Energien:

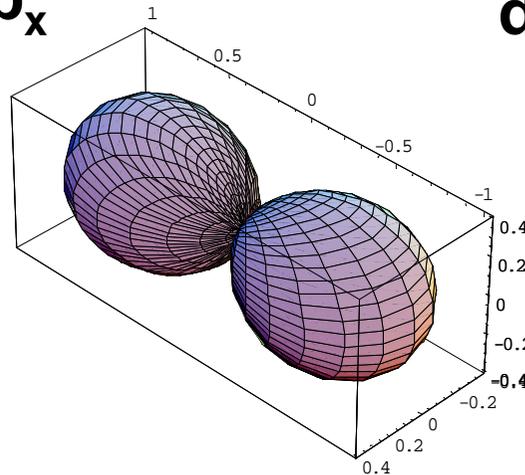
$$E_n = -\frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -R_H \cdot \frac{1}{n^2}$$

Wellenfunktionen (Orbitale), z.B.:

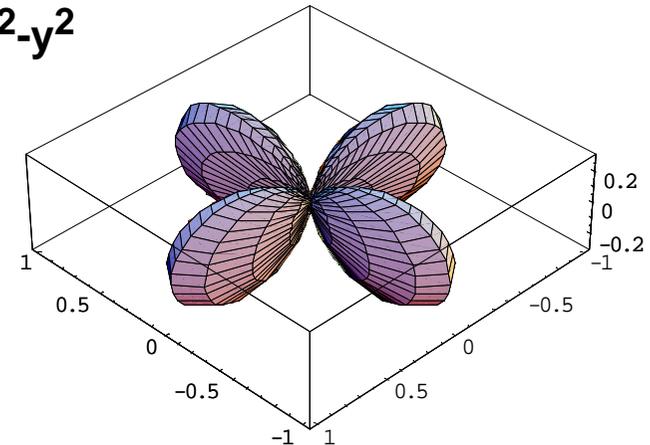
s



p_x

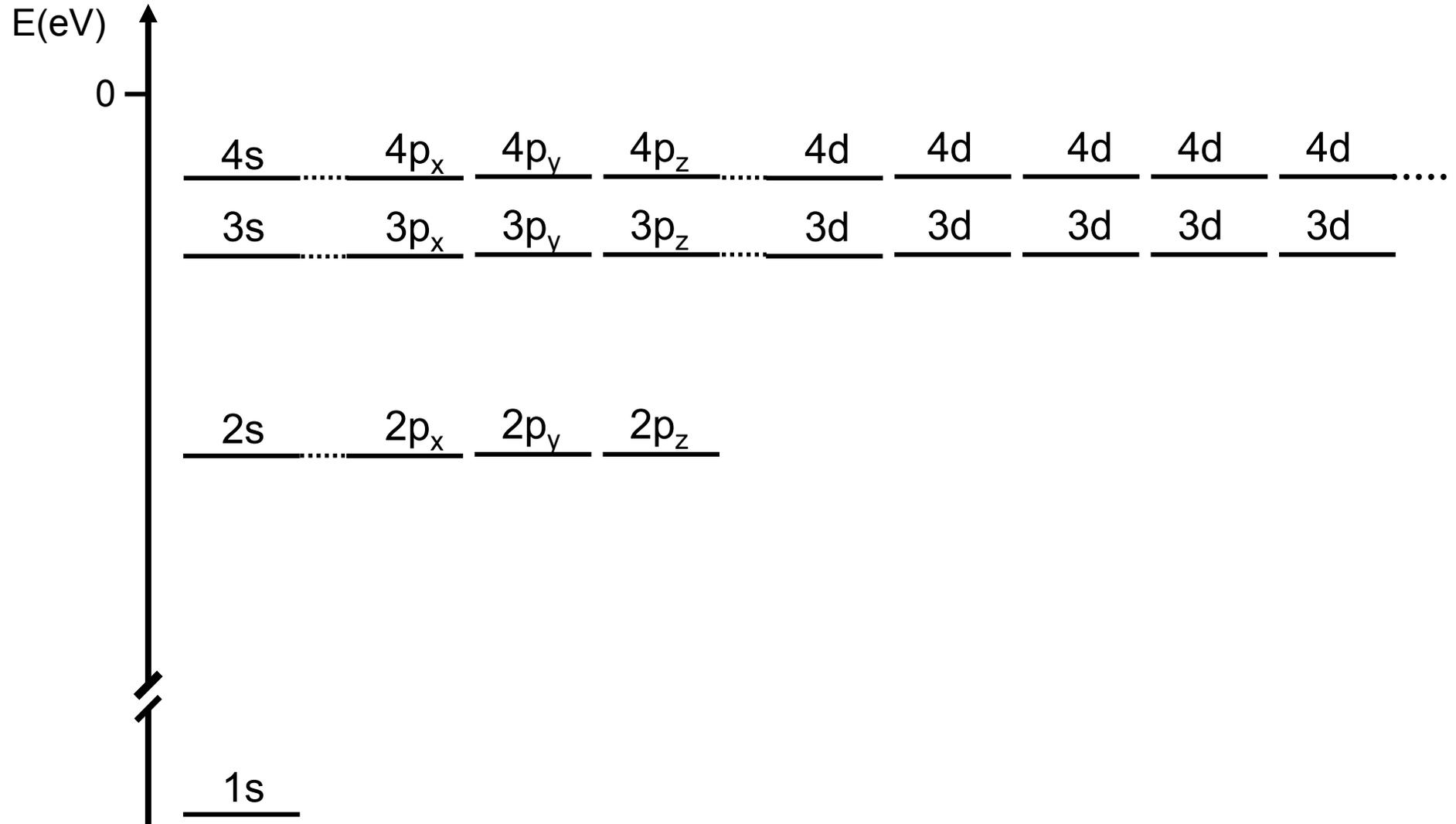


d_{x²-y²}





Energieniveaus im Wasserstoffatom



$$\begin{aligned}
\psi_{1,0,0} &= \psi_{1s} &= \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a}} \\
\psi_{2,0,0} &= \psi_{2s} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \\
\psi_{2,1,0} &= \psi_{2p_z} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos \theta \\
\psi_{2,1,|1|} &= \psi_{2p_x} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta \cos \phi \\
\psi_{2,1,|1|} &= \psi_{2p_y} &= \left(\frac{1}{32\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \theta \sin \phi \\
\psi_{3,0,0} &= \psi_{3s} &= \frac{1}{81} \left(\frac{1}{3\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left[27 - 18\frac{r}{a} + 2\left(\frac{r}{a}\right)^2\right] e^{-\frac{r}{3a}} \\
\psi_{3,1,0} &= \psi_{3p_z} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \cos \theta \\
\psi_{3,1,|1|} &= \psi_{3p_x} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \sin \theta \cos \phi \\
\psi_{3,1,|1|} &= \psi_{3p_y} &= \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{r}{a} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{3a}} \sin \theta \sin \phi \\
\psi_{3,2,0} &= \psi_{3d_{z^2}} &= \frac{1}{81} \left(\frac{1}{6\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-\frac{r}{3a}} (3 \cos^2 \theta - 1)
\end{aligned}$$

mit Bohrradius

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.52\text{\AA}$$



Exakte Lösungen der SGL

- Teilchen im Kasten
- Harmonischer Oszillator
- Wasserstoffatom \Rightarrow Mathematische Bausteine (LCAO Ansatz)



Konzepte zur (näherungsweise) Lösung der SGL: Separationsansatz

$$\hat{H}(r_1, r_2) = \hat{h}_1(r_1) + \hat{h}_2(r_2) \Rightarrow \Psi(r_1, r_2) = \varphi_1(r_1) \cdot \varphi_2(r_2)$$

$$E = E_1 + E_2$$

- Teilchen im 2D-Kasten
- 2 Elektronen im Heliumatom oder H₂-Molekül

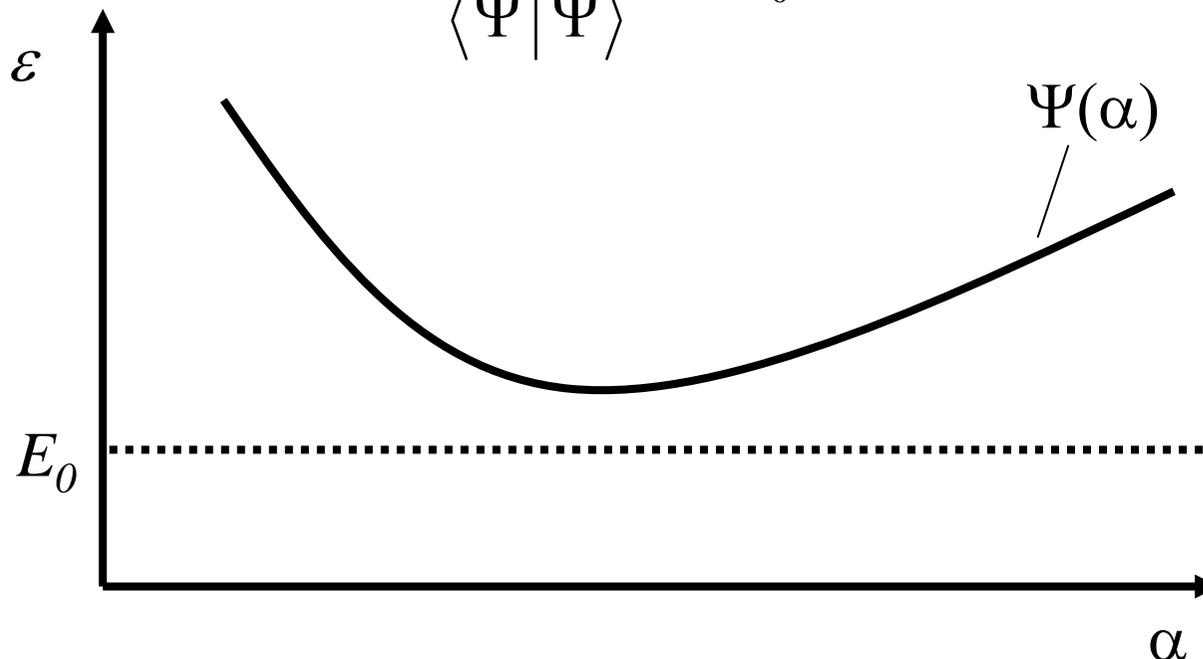
0-te Ordnung: $\hat{H}(r_1, r_2) = \hat{h}_1(r_1) + \hat{h}_2(r_2) + \cancel{\hat{h}_{12}(r_1, r_2)}$



Konzepte zur näherungsweise Lösung der SGL: Variationsprinzip

Ist Ψ eine Näherung an die exakte Grundzustandswellenfunktion Φ_0 eines Hamiltonians H , dann ist der Energieerwartungswert von Ψ sicherlich grösser als die Grundzustandsenergie:

$$\varepsilon \equiv \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$





Konzepte zur näherungsweise Lösung der SGL: Raleigh Ritz Verfahren → LCAO

Schrödingergleichung → Operatorgleichung/Differentialgleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{dx^2} + \hat{V}(x) \right] \Psi(x) = E \cdot \Psi(x)$$

Atomorbitale als Basis: $\psi = \sum_i c_i \varphi_i$

Entwickeln in dieser Basis \Rightarrow Matrizen-Eigenwertgleichung

$$\overline{\overline{H}} \overline{\overline{c}} = \varepsilon \overline{\overline{S}} \overline{\overline{c}}$$

mit

$$H_{ij} = \iiint dx dy dz \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j$$

$$S_{ij} = \iiint dx dy dz \varphi_i^* \varphi_j$$



Konzepte zur näherungsweise Lösung der SGL: Störungstheorie

Hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \quad \text{mit} \quad \hat{H}^{(1)} \ll \hat{H}^{(0)}$$

Lösungen: 1. Ordnung

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle$$

$$\Psi_i^{(1)} = \Psi_i^{(0)} + \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \Psi_k^{(0)}$$

für nicht-entartete Zustände

Hückeltheorie:

- nur π -Elektronen
- vollständig parametrisiert
- Überlappintegrale vernachlässigt

Extended Hückeltheorie:

- nur Valenzelektronen
- Ionisierungsenergien und Z_{eff} parametrisiert.
- aber: Überlappintegrale ‚exakt‘
- *semi-empirisch*

H_2^+ :

- ‚*ab initio*‘: startet von Schrödinger-gleichung, keine Parameter
- Näherung, da Basis endlich
- aber: nur ein Elektron

ab initio Behandlung von Mehrelektronensystemen:

- Hartree Fock, Dichtefunktionaltheorie, Configuration Interaction



Hückeltheorie

Annahmen:

- Nur π -Elektronen
- Entwickle das Problem in einer Basis von Atomorbitalen der p_z -Elektronen
- Überlappmatrix $S =$ Einheitsmatrix I
- Hamiltonmatrix parametrisiert:

$$H_{ii} = a$$

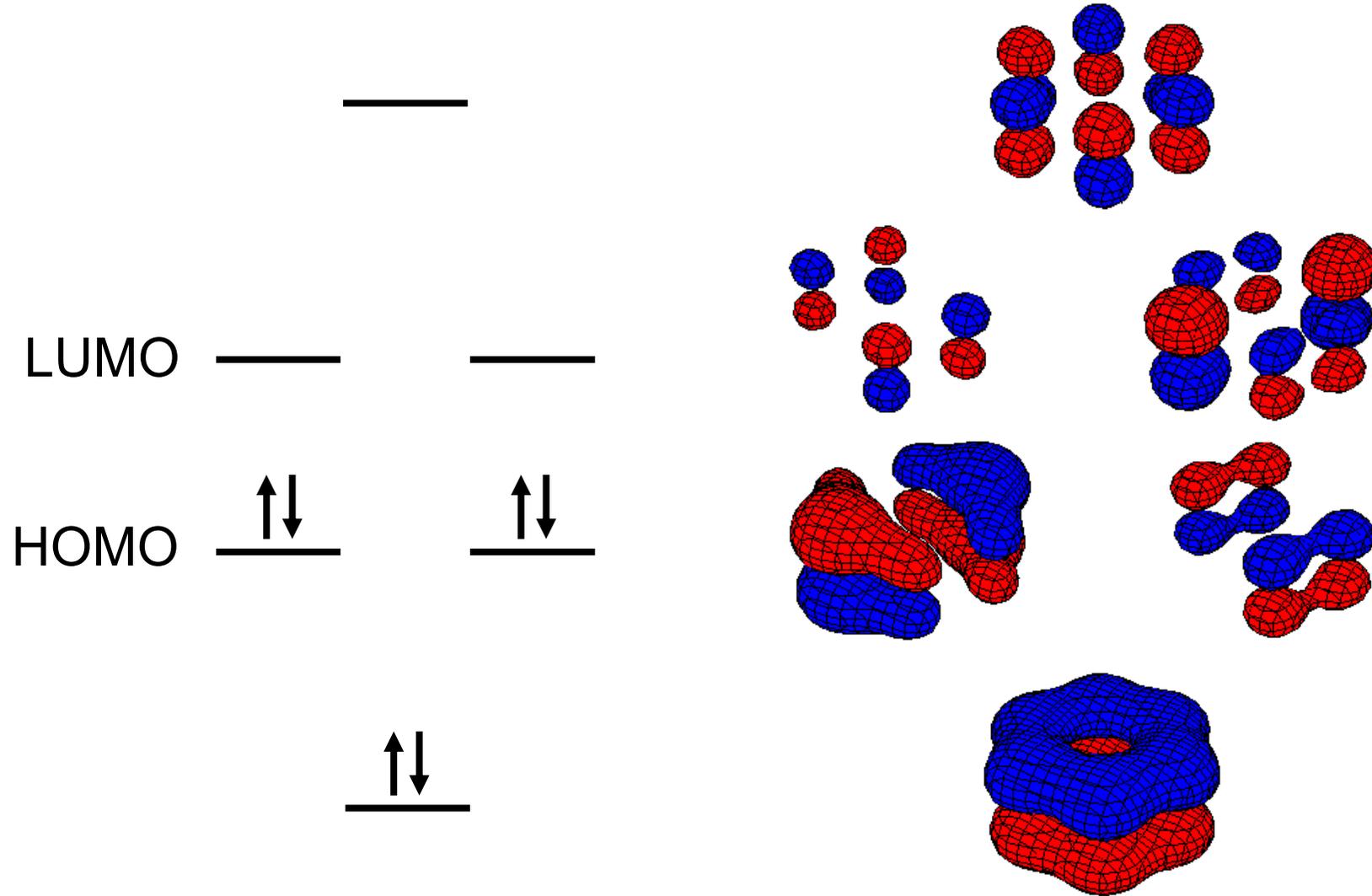
(Ionisierungsenergie des
Atomorbitals)

$$H_{ij} = b$$

für nächste Nachbarn

- Löse Eigenwertproblem: $\overline{\overline{H}}\overline{c} = E\overline{c}$

Hückeltheorie: Benzol



Hückeltheorie:

- nur π -Elektronen
- vollständig parametrisiert
- Überlappintegrale vernachlässigt

Extended Hückeltheorie:

- nur Valenzelektronen
- Ionisierungsenergien und Z_{eff} parametrisiert.
- aber: Überlappintegrale „exakt“
- *semi-empirisch*

H_2^+ :

- ‚*ab initio*‘: startet von Schrödinger-gleichung, keine Parameter
- Näherung, da Basis endlich
- aber: nur ein Elektron

ab initio Behandlung von Mehrelektronensystemen:

- Hartree Fock, Dichtefunktionaltheorie, Configuration Interaction



Extended Hückeltheorie

Annahmen:

- Nur Valenzelektronen
- Entwickle das Problem in einer Basis von Atomorbitalen der Valenzelektronen

- Ueberlappmatrix: $S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\vec{r}$

- Hamiltonmatrix parametrisiert:

$$H_{ii} = -I_i$$

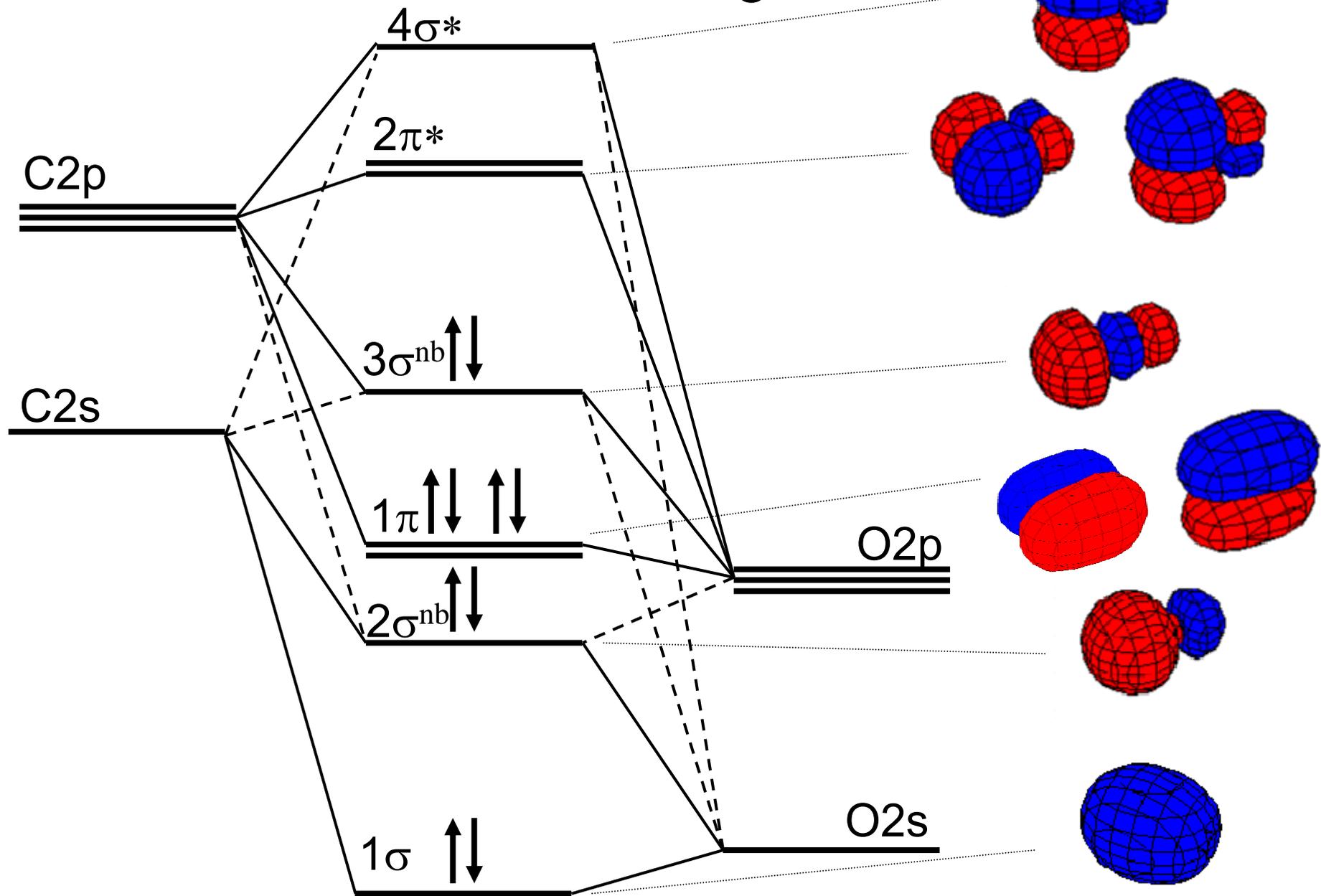
(Ionisierungsenergie des Atomorbitals)

$$H_{ij} = k \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} S_{ij}$$

$k=1.75$ empirischer Parameter

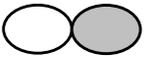
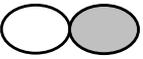
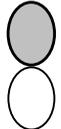
- Löse Eigenwertproblem: $Hc = ESc$

Heteronukleare Bindung: CO



Heteronukleare Bindung: CN⁻

MO1	MO2	MO3	MO4	MO5	MO6	MO7	MO8
-29.8 eV	-16.6 eV	-14.5 eV	-14.5 eV	-13.2 eV	-8.84 eV	-8.84 eV	37.7 eV

	2s _N	2s _C	2p _{x,N}	2p _{x,C}	2p _{y,N}	2p _{y,C}	2p _{z,N}	2p _{z,C}
								
MO1	0.83	0.55	0.003	0.06	0	0	0	0
MO2	0.43	-0.56	0.56	0.41	0	0	0	0
MO3	0	0	0	0	-0.86	-0.52	0	0
MO4	0	0	0	0	0	0	-0.86	-0.52
MO5	-0.08	-0.33	-0.70	0.64	0	0	0	0
MO6	0	0	0	0	-0.60	0.80	0	0
MO7	0	0	0	0	0	0	0.60	-0.80
MO8	-0.56	0.51	0.41	0.51	0	0	0	0

Hückeltheorie:

- nur π -Elektronen
- vollständig parametrisiert
- Überlappintegrale vernachlässigt

Extended Hückeltheorie:

- nur Valenzelektronen
- Ionisierungsenergien und Z_{eff} parametrisiert.
- aber: Überlappintegrale ‚exakt‘
- *semi-empirisch*

H_2^+ :

- ‚*ab initio*‘: startet von Schrödinger-gleichung, keine Parameter
- Näherung, da Basis endlich
- aber: nur ein Elektron

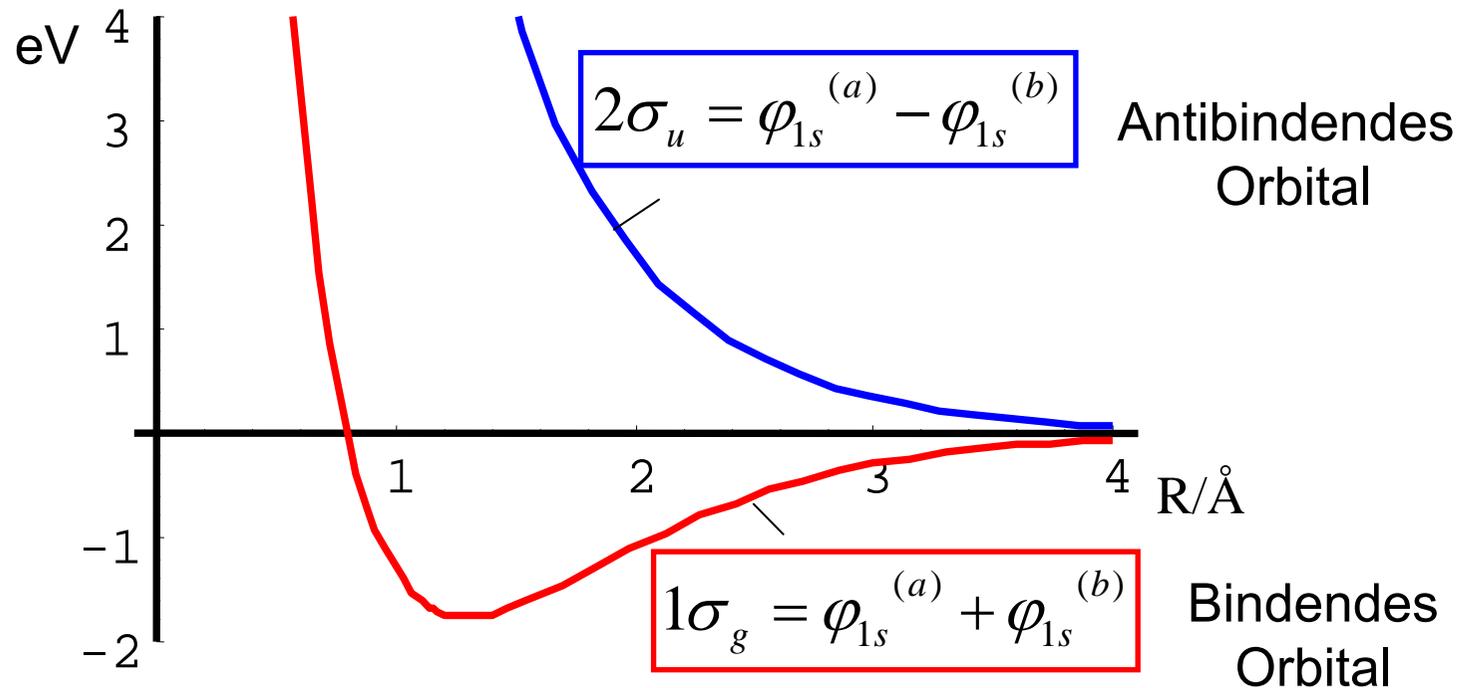
ab initio Behandlung von Mehrelektronensystemen:

- Hartree Fock, Dichtefunktionaltheorie, Configuration Interaction



H₂⁺-Molekül: LCAO Ansatz

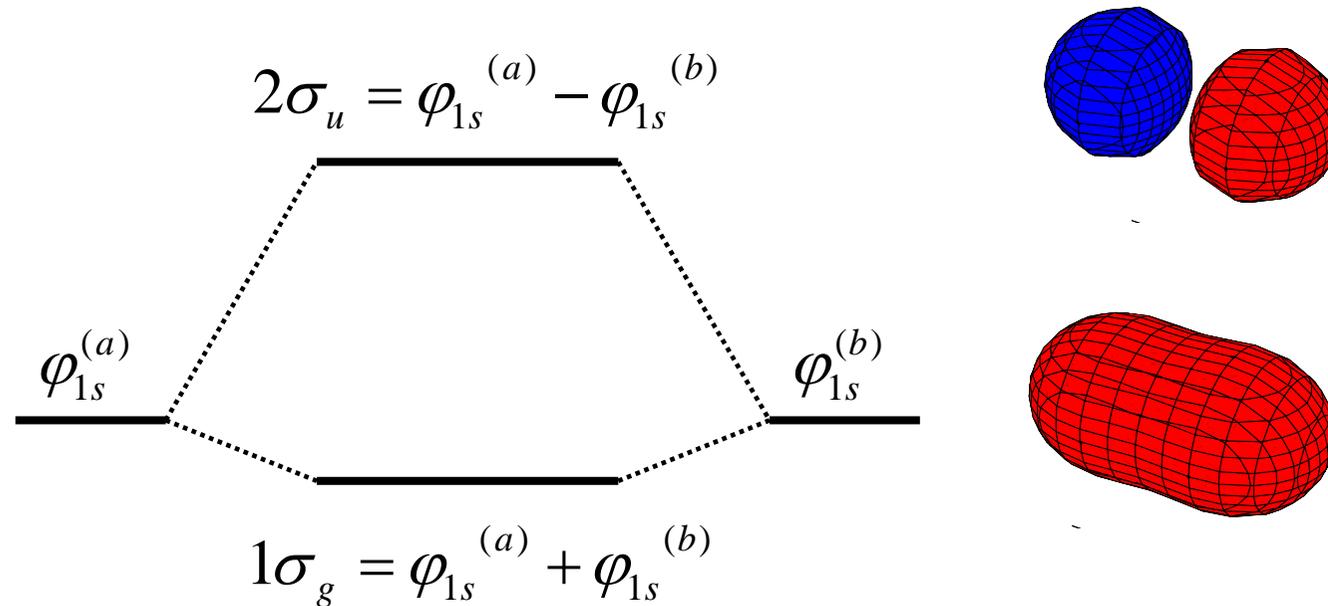
Basis: Atomorbitale $\{\varphi_{1s}^{(a)}, \varphi_{1s}^{(b)}, \dots\}$





H₂⁺-Molekül: LCAO Ansatz

Basis: Atomorbitale $\left\{ \varphi_{1s}^{(a)}, \varphi_{1s}^{(b)}, \dots \right\}$



Hückeltheorie:

- nur π -Elektronen
- vollständig parametrisiert
- Überlappintegrale vernachlässigt

Extended Hückeltheorie:

- nur Valenzelektronen
- Ionisierungsenergien und Z_{eff} parametrisiert.
- aber: Überlappintegrale ‚exakt‘
- *semi-empirisch*

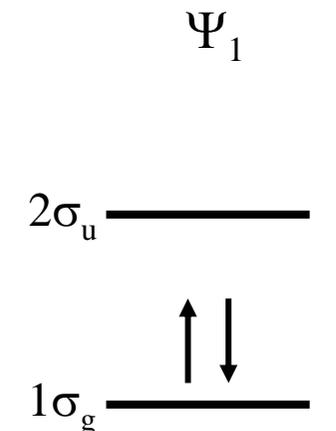
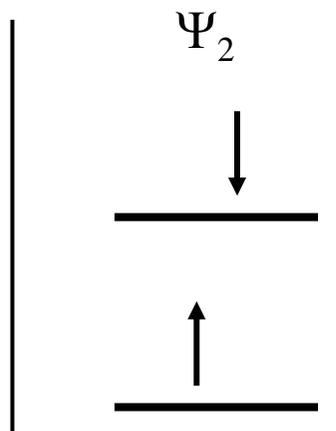
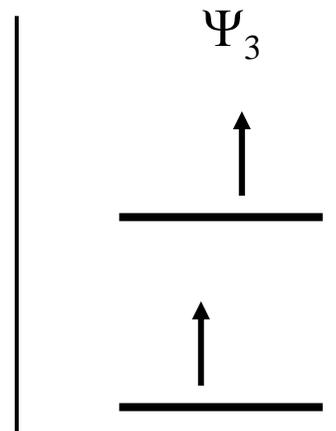
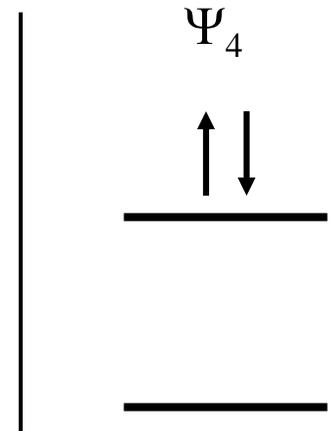
H_2^+ : - *ab initio*: startet von Schrödinger-

Ein-Elektronen Bild

- aber: nur ein Elektron

ab initio Behandlung von Mehrelektronensystemen:

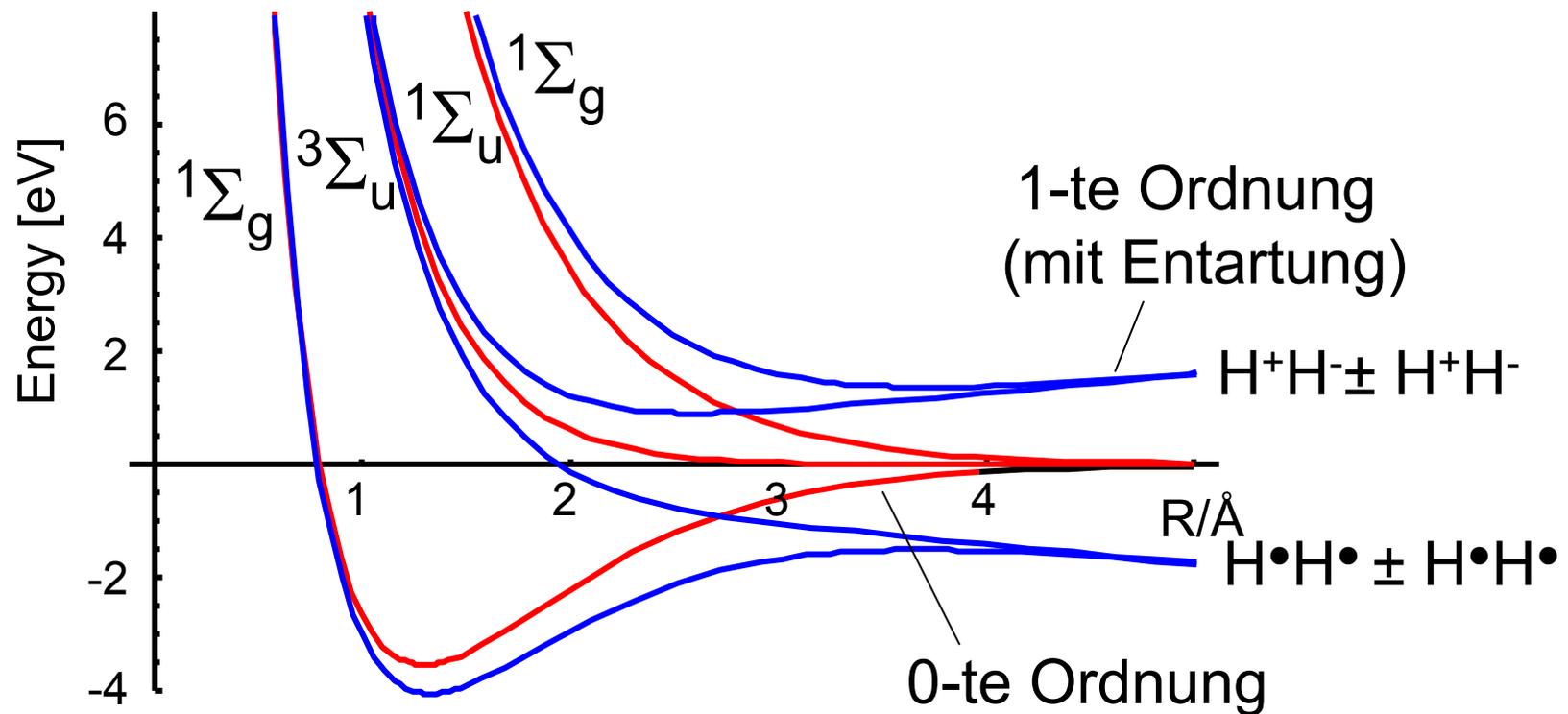
- **Hartree Fock**, Dichtefunktionaltheorie, Configuration Interaction

	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4
				
räumlicher Anteil der Wellenfunktion	$1\sigma_g(1)1\sigma_g(2)$ symmetrisch bezüglich vertauschen, gerade Funktion in x	$1\sigma_g(1)2\sigma_u(2) + 1\sigma_u(2)2\sigma_g(1)$ symmetrisch, ungerade	$1\sigma_g(1)2\sigma_u(2) - 1\sigma_u(2)2\sigma_g(1)$ antisymmetrisch, ungerade	$2\sigma_u(1)2\sigma_u(2)$ symmetrisch, gerade
Spinanteil	$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$	$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$	$\alpha(1)\alpha(2)$ $b(1)b(2)$ $\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)$	$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$
	Singulett ${}^1\Sigma_g$	Singulett ${}^1\Sigma_u$	Triplett ${}^3\Sigma_u$	Singulett ${}^1\Sigma_g$

$\{\Psi_1, \Psi_4\}$ koppeln



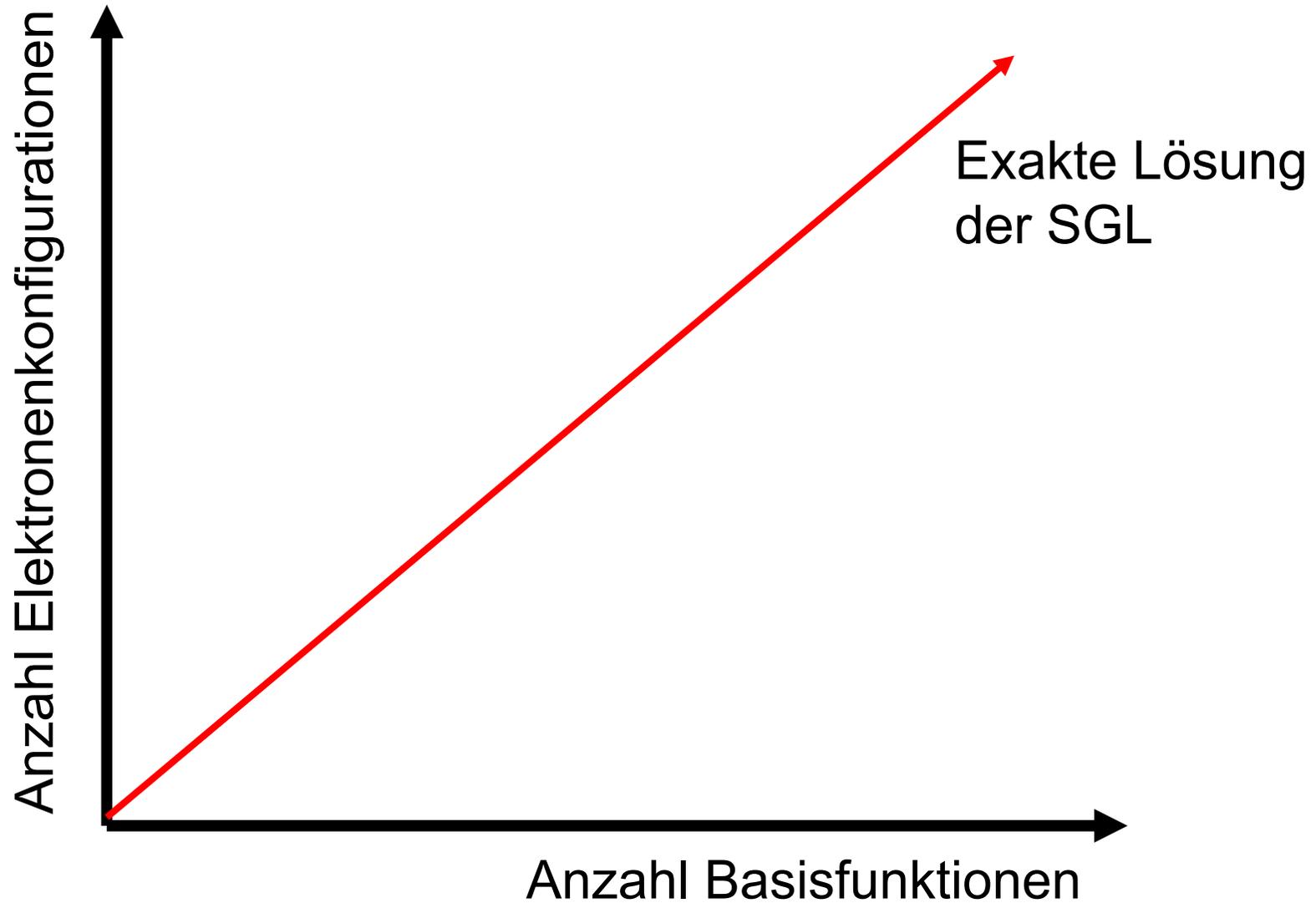
Configuration Interaction: H₂



$\{\Psi_1, \Psi_4\}$ koppeln: $c_1 \left| \begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow\downarrow \end{array} \right\rangle \pm c_2 \left| \begin{array}{c} \uparrow \\ \text{---} \\ \downarrow \end{array} \right\rangle$



Numerisch exakte Lösung der SGL



Hückeltheorie:

- nur π -Elektronen
- vollständig parametrisiert
- Überlappintegrale vernachlässigt

Extended Hückeltheorie:

- nur Valenzelektronen
- Ionisierungsenergien und Z_{eff} parametrisiert.
- aber: Überlappintegrale ‚exakt‘
- *semi-empirisch*

H_2^+ :

- ‚*ab initio*‘: startet von Schrödinger-gleichung, keine Parameter
- Näherung, da Basis endlich
- aber: nur ein Elektron

ab initio Behandlung von Mehrelektronensystemen:

- Hartree Fock, Dichtefunktionaltheorie, Configuration Interaction