

## 2 Atomphysik

- Die erlaubten Energiezustände in Atomen werden durch Lösungen der Schrödingergleichung

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

beschrieben.

- Für ein Atom mit  $N$  Elektronen hat der Hamiltonoperator die Form

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_I - \underbrace{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i|}}_{II} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{III} \quad (2)$$

mit dem kinetischen Term (I), der Coulombwechselwirkung zwischen dem Kern und den Elektronen (II) und (für  $N > 1$ ) der Wechselwirkung der Elektronen untereinander (III).

- Die Schrödingergleichung kann nur für das Einelektronensystem analytisch gelöst werden. Für  $N > 1$  setzt man in erster Näherung in Glg. (2)

$$III = 0 \quad (3)$$

- Die atomare Wellenfunktion kann dann als antisymmetrisches Produkt von Wasserstoffeigenfunktionen in Form der Slater-Determinante ausgedrückt werden.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4)$$

- Die Energieeigenwerte des vereinfachten Problems erhält man schließlich durch

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (5)$$

wobei für  $H$  der vollständige Hamiltonoperator eingesetzt wird.

### 3 Molekülphysik

- Die erlaubten Energiezustände eines Moleküls werden wieder durch Lösungen der Schrödingergleichung (1) beschrieben.
- Der Hamiltonoperator eines Moleküls mit P Atomen und N Elektronen hat im Allgemeinen diese Form

$$\begin{aligned}
 H = & \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{ei}^2}_I - \underbrace{\sum_{i=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{pi}^2}_{II} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}}_{III} \\
 & + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{IV} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^P \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_V,
 \end{aligned} \tag{6}$$

mit den kinetischen Termen der Elektronen und der Kerne (I und II), der Wechselwirkung der Kerne mit den Elektronen (III) und der repulsiven Wechselwirkung der Elektronen und Kerne untereinander (IV und V).

- Um das Problem lösen zu können, muss der Hamiltonoperator vereinfacht werden. Die Positionen der Protonen werden fixiert (Born - Oppenheimer - Approximation) und die Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigt.

$$II = IV = 0 \quad \text{und} \quad V = \text{const.} \tag{7}$$

- Es gibt zwei Ansätze, um die molekularen Wellenfunktionen zu bestimmen, die Valenzstrukturtheorie und die Molekülorbitaltheorie.
- In der Valenzstrukturtheorie wird immer nur eine Bindung (zwei Elektronen) betrachtet. Die Wellenfunktion des Zweielektronensystems wird aus antisymmetrischen Produkten der atomaren Wellenfunktionen der Bindungspartner zusammengesetzt. Oft werden auch Überlagerungen atomarer Wellenfunktionen verwendet. Man erhält eine bindende und eine nicht bindende Lösung.
- Berechnet man die Energie der bindenden Lösung gemäß Glg. (5) für verschiedene Protonenabstände R, so erhält man eine Kurve E(R), aus der sich Bindungslänge  $R_e$  und Bindungsenergie  $D_e$  gemäß

$$R_e = R \left( \frac{dE}{dR} = 0 \right) \quad \text{und} \quad D_e = E \left( \frac{dE}{dR} = 0 \right) \tag{8}$$

bestimmen lassen.

- In der Molekülorbitaltheorie wird die Wellenfunktion eines einzelnen Elektrons, welches nur mit den Kernen der Bindungspartner wechselwirkt, berechnet. Der Grundzustand und die angeregten Zustände, die man als Lösung erhält, werden molekulare Orbitale genannt. Die molekulare Wellenfunktion kann näherungsweise als antisymmetrisches Produkt der molekularen Orbitale in Form einer Slater-Determinante (Glg. (4)) geschrieben werden.
- Da die molekularen Orbitale in der Praxis schwer zu berechnen sind, nähert man sie oft durch Linearkombination der Valenzelektronenwellenfunktionen an,

$$\Psi_{MO} = \sum_{i=1}^V c_i \Psi_i, \quad (9)$$

wobei die Koeffizienten  $c_i$  so gewählt werden, dass sie die Energie minimieren:

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad \text{mit} \quad E = \frac{\langle \Psi_{MO} | H | \Psi_{MO} \rangle}{\langle \Psi_{MO} | \Psi_{MO} \rangle}. \quad (10)$$

Für  $H$  wird wiederum der vollständige Hamiltonoperator eingesetzt. Dies führt zu einem linearen homogenen Gleichungssystem in den Koeffizienten  $c_i$ , welches durch Nullsetzen der Matrixdeterminante gelöst wird.

- Im Hückel-Modell wird das Überlappungsintegral der Valenzelektronenwellenfunktionen

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (11)$$

gesetzt.

- Bei Überlagerung gleichartiger Orbitale in Glg. (9) (Vorlesung) erhält man folgendes Gleichungssystem:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} & 0 & 0 & \dots & A \\ H_{12} & H_{11} - E & H_{12} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \ddots & \vdots \\ A & 0 & 0 & 0 & H_{12} & H_{11} - E \end{pmatrix}}_{=M} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_V \end{pmatrix} = 0, \quad (12)$$

mit

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle \quad (13)$$

$$A = \begin{cases} H_{12} & \text{für zyklische Moleküle} \\ 0 & \text{für lineare Moleküle.} \end{cases} \quad (14)$$

und die erlaubten Energiezustände ergeben sich zu:

$$\det(M) = 0 \Rightarrow E = H_{11} + 2H_{12}\cos(\pi\phi) \quad (15)$$

$$\phi = \begin{cases} \frac{2n}{V} & \text{für zyklische Moleküle} \\ \frac{n+1}{V+1} & \text{für lineare Moleküle} \end{cases} \quad \text{für } n = 0, 1, 2, \dots, V-1. \quad (16)$$

- Die Hückelregel besagt, dass zyklische Moleküle mit  $4n + 2$  Elektronen,  $n \in \mathbb{N}$ , stabil sind (vollbesetzte Außenschale).