

# Q2 Lernsoftwareprojekt zur Einführung in die Atom- und Molekülphysik

Martin Lehner, Gymnasium Biel-Seeland, Schweiz

12. Mai 2015

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und historische Bemerkungen</b>	<b>4</b>
1.1	Atomvorstellungen bis zum Jahr 1911 . . . . .	4
1.2	Photoeffekt, Wellen und Teilchen . . . . .	6
1.3	Aufgaben und Fragen zum Verständnis . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Erste Atommodelle</b>	<b>10</b>
2.1	Rutherford . . . . .	10
2.2	Bohr . . . . .	11
2.3	Aufgaben I. . . . .	12
2.4	Ergänzungen zum Bohr-Modell, Aufgaben II. . . . .	13
2.5	Kritische Beurteilung des Bohr-Modells . . . . .	14
2.6	Das Bohr-Modell für den Grundzustand des Helium-Atoms, Aufgaben III. . . . .	15
<b>3</b>	<b>Von der klassischen Mechanik zur Quantenphysik</b>	<b>18</b>
3.1	Die Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	18
3.2	Potentialtopf, Wellenfunktion, Aufgaben . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom</b>	<b>22</b>
4.1	Atomare Masseneinheiten und Aufgaben . . . . .	24

<b>5</b>	<b>Die Entwicklung einer Wellenfunktion in eine Basis</b>	<b>25</b>
5.1	Analogie zur Vektorgeometrie . . . . .	25
5.2	Aufgaben . . . . .	27
<b>6</b>	<b>Matrizen, Eigenwerte, Variationsprinzip</b>	<b>29</b>
6.1	Matrizen und Eigenwerte in der Vektorgeometrie, Aufgaben .	29
6.2	Matrizen und Eigenwerte in Funktionenräumen, Aufgaben . .	31
<b>7</b>	<b>Lösung der Schrödingergleichung für Einelektronenatome</b>	<b>34</b>
7.1	Wahl der Basis, kartesische Gaussbasen . . . . .	34
7.2	Bedienung des elektronischen Programmteils, Aufgaben zum Wasserstoffatom . . . . .	36
7.3	Berechnungen am $H_2^+$ Molekül-Ion . . . . .	40
<b>8</b>	<b>Wellenfunktion für zwei Elektronen</b>	<b>42</b>
8.1	Spin, Slaterdeterminanten . . . . .	42
8.2	Schrödingergleichung und Bezeichnung von Zuständen beim Heliumatom . . . . .	45
<b>9</b>	<b>Berechnungen für das Heliumatom</b>	<b>45</b>
9.1	Vorgehen . . . . .	45
9.2	Beispiele und Aufgaben, Spektrum . . . . .	46
9.3	Wellenfunktionsgrafiken . . . . .	49
9.4	Rechnungen mit grösseren Basen . . . . .	50
<b>10</b>	<b>Das Wasserstoffmolekül</b>	<b>52</b>
<b>11</b>	<b>Vibration zweiatomiger Moleküle</b>	<b>56</b>
11.1	Berechnung von stationären Vibrationszuständen . . . . .	56
11.2	Beispiele zur zeitabhängigen (eindimensionalen) Quantendy- namik . . . . .	61
11.2.1	Methode über Entwicklung in eine Basis . . . . .	61
11.2.2	Methode über die Fouriertransformierte (FFT) . . . . .	64
<b>12</b>	<b>Spektren und elektronische Übergangsmomente</b>	<b>66</b>
12.1	Atomare Übergangsmomente . . . . .	66
12.2	Übergangsmomente bei Molekülen . . . . .	70

<b>13</b>	<b>Vibration, kombinierte Übergänge, Franck-Condon-Faktoren</b>	<b>72</b>
13.1	Rotation . . . . .	75
13.2	Anregungen für weitere Untersuchungen . . . . .	79
<b>14</b>	<b>Spin-Bahnkopplung und weitere Ausblicke</b>	<b>80</b>
<b>15</b>	<b>Schlusswort und Dank</b>	<b>84</b>
<b>16</b>	<b>Verzeichnisse und Quellenangaben</b>	<b>85</b>

# 1 Einleitung und historische Bemerkungen

Die Lernsoftware Q2 ermöglicht einen Einstieg in die rechnerische Quantenphysik an einfachen Systemen: Im Zentrum stehen Atome und zweiatomige Moleküle mit höchstens zwei Elektronen. Es wird ausführlich auf wichtige Grundprinzipien wie die Bedeutung der Quantisierung und der Wellenfunktionen, das Pauli-Prinzip und den Zusammenhang mit wichtigen Messgrößen eingegangen. Ziel ist die Vermittlungen von zentralen Grundideen an möglichst einfachen Systemen. Die ersten vier Kapitel bieten eine Einführung in das Gebiet der Quanten- und Atomphysik auf dem Niveau eines anspruchsvollen Schulbuches (Bsp. Metzler [1]). Etwas weitergehende Erklärungen findet man beispielsweise in den Lehrbüchern von Haken und Wolf [2], [3]. Die Kapitel 4 und 5 stellen ausgehend von der vertrauten Vektorgeometrie die nötigen mathematischen Grundlagen zusammen. Dazu gehört auch eine (praxisorientierte) Erklärung von einigen Methoden der numerischen Mathematik, welche über das Thema der vorliegenden Arbeit hinaus Bedeutung haben. Auf Beweise und mathematische Inhalte, die den üblichen Stoffumfang an Schweizer Gymnasien übersteigen, wurde weitgehend verzichtet. Ab dem 6. Kapitel beginnt dann endlich die konkrete Arbeit mit den für die Lernsoftware Q2 zentralen Programmen.

Der Text enthält viele Übungen, welche oft mit den zugehörigen Programmen zu lösen sind. Die Anleitungen und Aufgaben sind für eine selbständige Arbeitsweise gedacht, trotzdem ist die Hilfe einer Lehrperson nützlich. Die Programme sind ohne grosse Raffinesse geschrieben, so dass der Code verständlich sein sollte und mit eigenen Ideen ergänzt werden kann. Die Sprache Python bietet viele mächtige Werkzeuge im graphischen und numerischen Bereich und ist deshalb bequem zu verwenden. Andererseits sind Python-Programme in der Regel deutlich langsamer als zum Beispiel C- oder Fortran-Routinen, dies sollte aber hier nicht so nachteilig sein, da es ja um didaktische Aspekte (und nicht um ernsthafte Rechnungen) geht. Da die Berechnung der sogenannten Zweiteilchenintegrale oft unangenehm lange dauert, steht dafür ein deutlich schnelleres Fortranprogramm zur Verfügung, welches allerdings die Installation eines entsprechenden Compilers erfordert.

## 1.1 Atomvorstellungen bis zum Jahr 1911

Robert Boyle vertrat bereits im 17. Jahrhundert die Idee, dass die Materie aus kleinsten Teilchen ('corpuscules') aufgebaut sei. Damit ersetzte er die

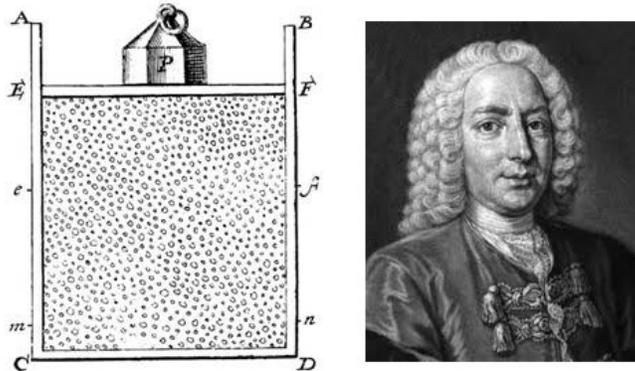


Abbildung 1: Illustration von Daniel Bernoulli zu seinem Gasmodell: Der Gasdruck entsteht durch Teilchen-Stösse gegen die Wände. D. Bernoulli war ab 1750 Inhaber des Lehrstuhls für Physik an der Universität Basel.

alchemistische Vorstellung der vier Grundelemente Wasser, Erde, Feuer und Luft. Den berühmten gaskinetischen Rechnungen von Daniel Bernoulli (1740) lag ebenfalls eine atomistische Vorstellung zu Grunde. Im Verlauf des 18. und 19. Jahrhunderts wurde die Atomhypothese vor allem im Bereich der Chemie immer erfolgreicher (Lavoisier, Avogadro, Dalton, Loschmidt, ...). Um das Jahr 1900 herum waren viele chemische Elemente ('Atomsorten') bekannt und im Periodensystem katalogisiert. J.J. Thomson wies 1897 nach, dass die Kathodenstrahlen aus Teilchen ('Elektronen') bestimmter Masse und negativer Ladung bestehen. Experimente mit der neu entdeckten Radioaktivität zeigten, dass sich verschiedene Elemente ineinander umwandeln können und die Atome also keineswegs unteilbar sind. Aus den bahnbrechenden Streuexperimenten von Ernest Rutherford (ca. 1909 bis 1911) folgte die Existenz von äusserst kleinen (positiv geladenen) Atomkernen, welche praktisch die ganze Masse eines Atoms enthalten. Um den Kern herum bewegen sich die Elektronen in einer 'Hülle', die die Grösse des gesamten Atoms bestimmt. Der Kern besteht im Fall des leichtesten Wasserstoffisotops aus einem Proton, dessen Masse etwa 1836 mal grösser als die Elektronenmasse ist.

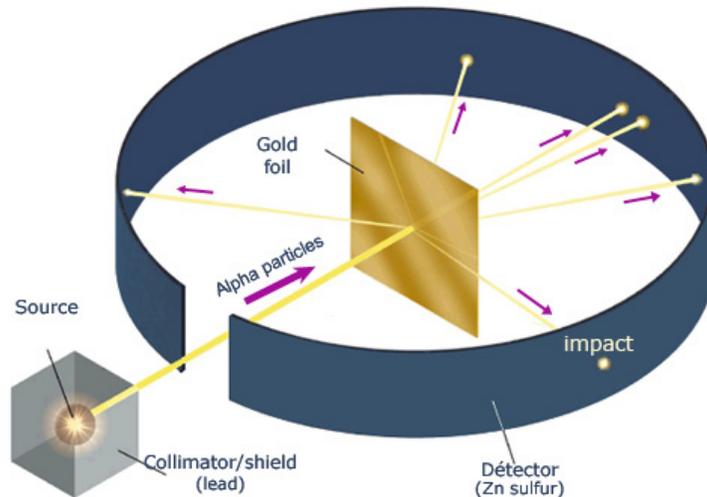


Abbildung 2: Beim Rutherford Streuversuch werden Alphateilchen aus einer radioaktiven Quelle an einer dünnen Goldfolie gestreut. Fast alle Teilchen fliegen ungehindert geradeaus durch die Folie. Selten kommt ein Partikel in die Nähe einer der winzigen Atomkerne und wird stark abgelenkt.

## 1.2 Photoeffekt, Wellen und Teilchen

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts zeigten Interferenzexperimente (Doppelspalt, optisches Gitter) und andere Phänomene (Polarisation), dass das Licht eindeutig als Welle zu betrachten ist. Mit der Theorie von Maxwell und den Messungen von Hertz wurde das Licht als elektromagnetische Welle identifiziert. Etwa im gleichen Zeitraum wurden auch die Spektren verschiedener Atome ausgemessen, konnten aber im Rahmen der Wellentheorie des Lichtes nicht erklärt werden. Beim (äußeren) Photoeffekt werden durch Bestrahlung mit Licht aus einem Metall Ladungsträger freigesetzt, welche 1899 von Lenard als Elektronen identifiziert wurden. Messungen zeigten, dass die kinetische Energie der herausgeschlagenen Elektronen nicht von der Bestrahlungsstärke abhängt, aber mit zunehmender Lichtfrequenz  $f$  linear zunimmt. Dieses Phänomen wurde im Jahr 1905 von Einstein folgendermassen erklärt: Das Licht, welches auf die Metalloberfläche trifft, muss als Strom von Lichtquanten (Photonen) mit der Energie

$$E = hf = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

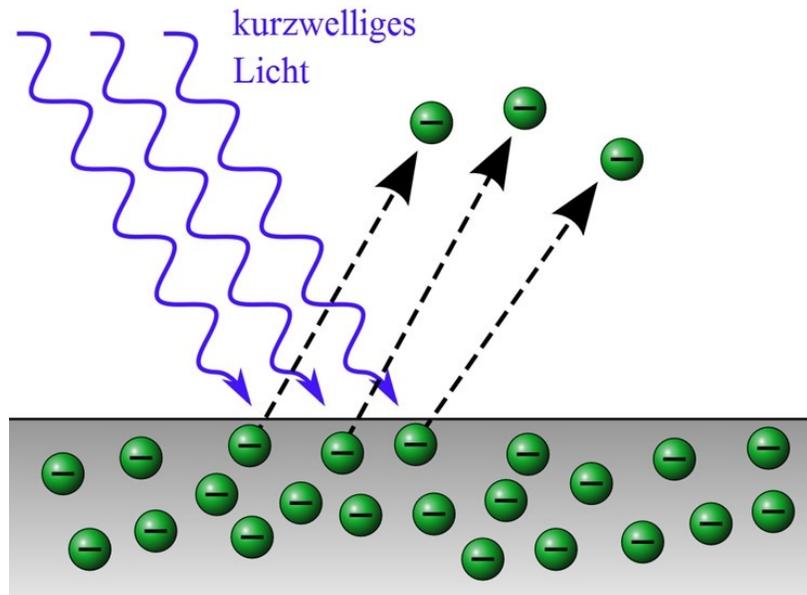


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Photoeffektes

aufgefasst werden. (Das Planck'sche Wirkungsquantum  $h = 6.626069 \cdot 10^{-34}$  Js wurde bereits einige Jahre früher von Max Planck in seiner Theorie der emittierten Strahlung schwarzer Körper eingeführt,  $c = 2.9979 \cdot 10^8$  m/s ist die Lichtgeschwindigkeit.) Das heisst, das Licht wird in Form von 'Teilchen' (Quanten) absorbiert, was im krassen Widerspruch zur damals etablierten Wellentheorie stand. Im Einklang mit dem Experiment wird kein Photoeffekt beobachtet, wenn die Energie  $E = hf$  kleiner als die Bindungsenergie  $W_A$  (Ablösearbeit) der Elektronen im Metall ist. Die (maximale) kinetische Energie der Photoelektronen ist demnach  $E_{kin} = hf - W_A$ . Im Jahre 1921 erhielt Einstein für seine Erklärung des Photoeffektes den Nobelpreis für Physik. Der scheinbare Widerspruch ('Dualismus') zwischen Teilchen- und Wellenmodell des Lichtes wurde erst im Verlauf der Weiterentwicklung der Quantenphysik aufgelöst. Bemerkenswert ist auch, dass die Quantenenergie  $E$  nach Gleichung 1 von den typischen Wellengrößen  $f$  bzw.  $\lambda$  abhängt. Louis de Broglie äusserte in seiner Dissertation (1924) die Vermutung, dass der Welle-Teilchen-Dualismus auch für massive Partikel wie Elektronen oder Protonen gelten sollte. In seiner berühmten Formel wird einem bewegten

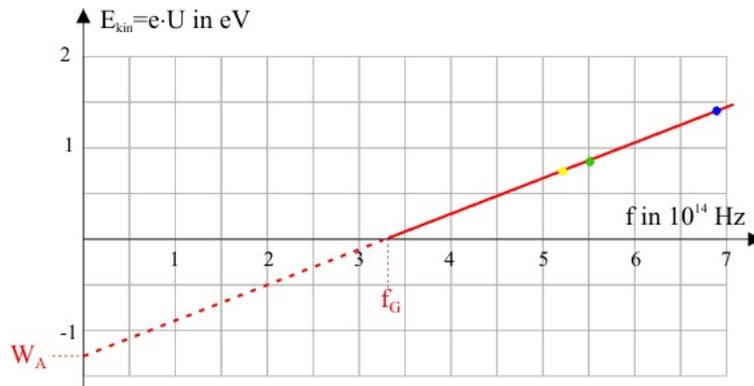


Abbildung 4: Photoeffekt: Der lineare Zusammenhang zwischen Lichtfrequenz und kinetischer Energie der Photoelektronen. Im gestrichelt gezeichneten Bereich der Geraden ist kein Photoeffekt möglich, da  $hf < W_A$  gilt. Die farbigen Punkte markieren verschiedene Lichtfarben.

Teilchen mit dem Impuls  $p = mv$  eine Wellenlänge  $\lambda_B$  zugeordnet.

$$\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (2)$$

Bereits 1927 konnte die von de Broglie postulierte Welleneigenschaft von Davisson und Germer mit einem Interferenzexperiment nachgewiesen werden. Sowohl de Broglie (1929) und Davisson (1937) erhielten für ihre Entdeckungen den Nobelpreis für Physik.

### 1.3 Aufgaben und Fragen zum Verständnis

Zur Beantwortung der Verständnis-Fragen können früher behandelte Physikunterlagen, Bücher oder das Internet nützlich sein.

**Frage 1)** Repetieren Sie den Aufbau und die Interpretation eines typischen optischen Interferenzexperimentes (zum Beispiel Doppelspaltversuch nach Thomas Young). Welche Rolle spielt dabei die Wellenlänge  $\lambda$  des Lichtes? Was unterscheidet zum Beispiel rotes von blauem Licht?

**Frage 2)** Warum konnte Rutherford aus seinen Streuexperimenten folgern, dass die Atomkerne sehr klein im Vergleich zur Gesamtgröße eines Atoms



Abbildung 5: Louis de Broglie und Albert Einstein.

sein müssen?

**Frage 3)** Welches Element (bzw. Isotop) entsteht beim  $\alpha$ -Zerfall von  $^{226}\text{Ra}$  (Radium)? Verwenden Sie zur Beantwortung eine Periodentafel. Tipp: Ein  $\alpha$ -Teilchen (Heliumkern) besteht aus 2 Protonen und 2 Neutronen. Zusatzaufgabe: Vergleichen Sie die Gesamtmassen vor und nach dem Zerfall. Die Massendifferenz  $\Delta m$  wird gemäss der berühmten Formel von Einstein  $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$  als Energie frei. Berechnen Sie die frei werdende Energie bei  $\alpha$ -Zerfall von 1kg Radium.

**Aufgabe 1)** Cäsium wird mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 546\text{nm}$  ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ) bestrahlt. Berechnen Sie die Lichtfrequenz, die Energie der Photonen und die (maximale) kinetische Energie  $E_{kin} = hf - W_A$  der herausgeschlagenen Elektronen. Ablösearbeit für Cäsium:  $W_A = 1.94\text{eV}$ , wobei  $1\text{eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19}\text{J}$ . Bestimmen Sie zusätzlich die zugehörige Elektronengeschwindigkeit  $v$ . ( $E_{kin} = \frac{mv^2}{2}$ , Elektronenmasse  $m = 9.109 \cdot 10^{-31}\text{kg}$ ).

**Aufgabe 2)** Bei einem Elektronenbeugungs-Experiment treffen nach Figur 6 Elektronen unter dem Winkel  $\Theta$  auf einen Graphitkristall mit dem Gitterebenenabstand  $d = 2.13 \cdot 10^{-10}\text{m}$ . Für den Winkel  $\Theta = 26^\circ$  wird das Maximum (1. Ordnung,  $n = 1$ ) des reflektierten Elektronenstrahls gemessen. In Analo-

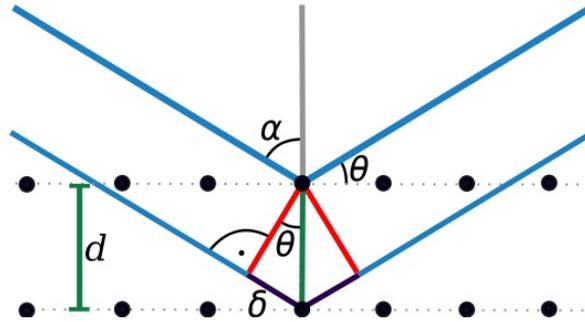


Abbildung 6: Elektronenbeugungsexperiment, Details siehe Aufgabe 2), die Gangdifferenz ist violett eingezeichnet.

Wie zur Wellenoptik lässt sich dieses Phänomen folgendermassen erklären: Die Gangdifferenz  $2\delta = 2d \sin(\Theta)$  zwischen dem oberen und unteren 'Elektronen-Weg' entspricht für ein Intensitätsmaximum einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge  $\lambda_B$ . Die resultierende Gleichung  $2d \sin(\Theta) = n\lambda_B$  wurde von W. L. Bragg (1912) im Zusammenhang mit Interferenzmaxima für Röntgenstrahlung eingeführt. Berechnen Sie aus den gegebenen Daten die de Broglie Wellenlänge  $\lambda_B$  und die Geschwindigkeit  $v$  der Elektronen. Verwenden Sie die Bragg-Gleichung und 2. Erklären Sie die Details zur Gangdifferenz. Mit welcher Beschleunigungsspannung  $U$  wurde der Elektronenstrahl erzeugt? ( $\frac{mv^2}{2} = eU$ , Elementarladung  $e = 1.6022 \cdot 10^{-19}\text{C}$ .) Die Situation in dieser Aufgabe entspricht dem erwähnten Experiment von Davisson und Germer.

Zahlenresultate:

- 1)  $f = 5.49 \cdot 10^{14}\text{Hz}$ ,  $E_{kin} = 0.331\text{eV}$ ,  $v = 341 \cdot 10^3\text{m/s}$ .
- 2)  $\lambda_B = 1.87 \cdot 10^{-10}\text{m}$ ,  $v = 3.895 \cdot 10^6\text{m/s}$ ,  $U = 43.1\text{V}$

## 2 Erste Atommodelle

### 2.1 Rutherford

Modell von E. Rutherford für das Wasserstoffatom, 1911

Das Elektron ( $e$ ) mit der Masse  $m$  bewegt sich mit der Geschwindigkeit  $v$  auf einer Kreisbahn um den Kern (Proton  $p$ ). Die Masse des Protons ist (im Vergleich zum Elektron) so gross, dass wir den Kern näherungsweise als ruhend anschauen können. Die elektrische Anziehungskraft zwischen Elektron und Proton ist die für die Kreisbewegung nötige Zentripetalkraft:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (3)$$

In dieser Form ist das 'Planetenmodell' nach E. Rutherford unbrauchbar, da die Quantisierung völlig fehlt. Einige Zusatz-Annahmen führen zum bohrschen Atommodell.

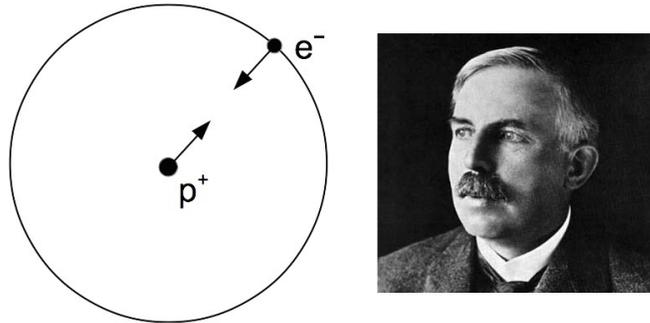


Abbildung 7: E. Rutherford

## 2.2 Bohr

Modell von Niels Bohr für das Wasserstoffatom, 1913

Zusätzliche Annahmen (Bohrsche Postulate):

- 1) Das Elektron auf der Kreisbahn strahlt nicht. (Nach der klassischen Elektrodynamik würde das kreisende Elektron eine elektromagnetische Welle ausstrahlen und so ständig Energie verlieren.)
- 2) Der Drehimpuls  $L$  des Elektrons ist ein ganzzahliges Vielfaches von  $\hbar$ .

$$L = mvr = n\hbar = n\frac{h}{2\pi} \quad (4)$$

Damit sind nur bestimmte Bahnradien  $r_n$  und Elektronenenergien  $E_n$  möglich und das Spektrum des Wasserstoffatoms lässt sich berechnen. Die Gleichung (4) impliziert auch, dass der Umfang der Elektronenbahn einem ganzzahligen Vielfachen der de Broglie Wellenlänge  $\lambda_B$  (2) entspricht. Springt ein Elektron von einer (höheren) Bahn  $n_1$  zur (tieferen) Bahn  $n_2$ , so wird die Energiedifferenz  $\Delta E$  in Form eines Lichtquants (Photons) frei. (Für die Frequenz  $f$  ist auch das Symbol  $\nu$  üblich.) Der entsprechenden Spektrallinie lässt sich die Wellenlänge  $\lambda$  zuordnen.

$$\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2} = hf = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (5)$$

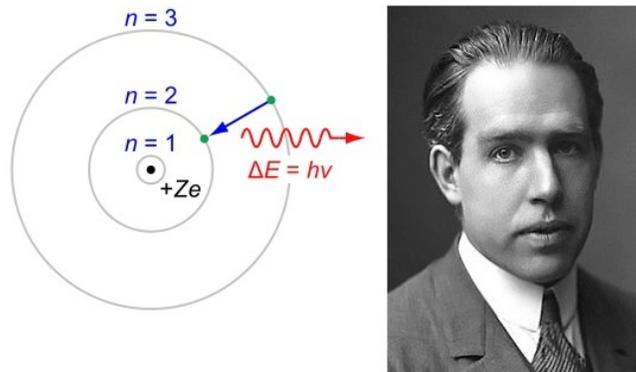


Abbildung 8: Atommodell nach N. Bohr

### 2.3 Aufgaben I.

**Aufgabe 1)** Leiten Sie aus den Gleichungen (3, 4) in den letzten zwei Abschnitten Formeln für den Radius  $r_n$  und die Geschwindigkeit  $v_n$  auf der Bahn  $n$  her. Zeigen Sie auch, dass nach der Quantisierungsbedingung (4) der Kreisbahnumfang das  $n$ -fache der de Broglie Wellenlänge des Elektrons ist.

**Aufgabe 2)** Berechnen Sie Gesamtenergie  $E_n$  des Elektrons auf der Bahn  $n$ . (Dabei müssen Sie die Summe der kinetischen Energie  $E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$  und der potentiellen Energie  $E_{pot} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$  bilden.)

Folgende Konstanten werden als bekannt vorausgesetzt:

Masse des Elektrons  $m = 9.10938 \cdot 10^{-31}$  kg

Elektrische Feldkonstante  $\epsilon_o = 8.85419 \cdot 10^{-12}$  C/(V m)

Elementarladung  $e = 1.60218 \cdot 10^{-19}$  C

Plancksches Wirkungsquantum  $h = 6.62607 \cdot 10^{-34}$  Js

Lichtgeschwindigkeit  $c = 2.99792 \cdot 10^8$  m/s

## Resultate

$$v_n = \frac{e^2}{2\epsilon_o h n} = \frac{v_1}{n} \text{ mit } v_1 = 2.18 \cdot 10^6 \text{ m/s} \quad (6)$$

$$r_n = \frac{h^2 n^2 \epsilon_o}{\pi m e^2} = r_1 n^2 \text{ mit } r_1 = 5.29 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (7)$$

$$E_{kin,n} = \frac{m e^4}{8(\epsilon_o h n)^2} \quad E_{pot,n} = \frac{-m e^4}{4(\epsilon_o h n)^2} \quad (8)$$

$$E_{ges,n} = \frac{-m e^4}{8(\epsilon_o h n)^2} = \frac{E_1}{n^2} \text{ mit } E_1 = -13.6 \text{ eV} \quad (9)$$

Energiemasseinheit:  $1\text{eV} = 1.60218 \cdot 10^{-19}$  J. Nullpunkt der potentiellen Energie für  $r \rightarrow \infty$ , deshalb ist  $E_{pot} < 0$ . Virialsatz  $E_{pot} = -2E_{kin}$ .

## 2.4 Ergänzungen zum Bohr-Modell, Aufgaben II.

**Aufgabe 1)** Erklären Sie den Unterschied zwischen einem Emissions- und einem Absorptionsspektrum. Wie sehen die entsprechenden Messapparaturen aus ?

**Aufgabe 2)** Berechnen Sie die Wellenlänge für den Übergang  $n_1 = 3 \rightarrow n_2 = 2$ . Schlagen Sie die Bedeutung der entsprechenden Spektrallinie (H-Alpha Linie) für die Astrophysik nach (siehe auch Figur 9). Die von Auge sichtbaren Spektrallinien (mit  $n_2 = 2$ ) bilden die sogenannte Balmer-Serie.

Zahlenresultat:  $\lambda \approx 656\text{nm}$ .

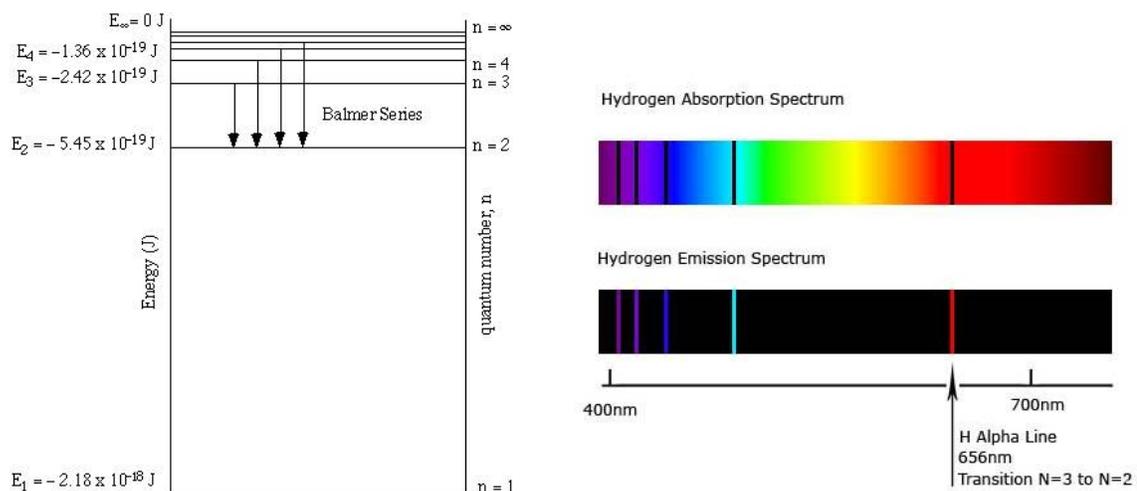


Abbildung 9: Energieschema und Spektren

## 2.5 Kritische Beurteilung des Bohr-Modells

1) Das Spektrum des Wasserstoffatoms kann mit dem Bohrschen Modell korrekt berechnet werden. Diese Tatsache allein rechtfertigt den Nobelpreis für Niels Bohr im Jahre 1922. Die entscheidende Idee war dabei die Einführung der Drehimpulsquantisierung, welche auch aus heutiger Sicht noch korrekt ist.

2) Einige Feinheiten, wie z.B. die Lebensdauer angeregter Zustände oder Effekte der Kopplung des Bahndrehimpulses des Elektrons mit seinem Spin, werden nicht erfasst. Die Vorstellung von klassischen Kreisbahnen widerspricht der Unschärferelation von Heisenberg (1927), und die sphärische Atomsymmetrie wird nicht berücksichtigt. Atome und Moleküle mit mehr als einem Elektron werden durch das Bohr-Modell nicht richtig beschrieben.

## 2.6 Das Bohr-Modell für den Grundzustand des Helium-Atoms, Aufgaben III.

Nach der Bohr'schen Vorstellung müssten sich beim Grundzustand des Heliumatoms die beiden Elektronen mit maximal möglichem Abstand auf der selben Kreisbahn bewegen (siehe Fig. 10). Bei der Berechnung der Bahndaten

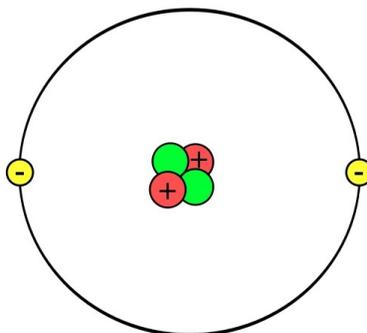


Abbildung 10: Bohr-Modell für den Helium-Grundzustand

muss die Kraftgleichung mit der elektrischen Elektron-Elektron-Abstossung ergänzt werden. Die Auflösung der Gleichungen wird durch den Einsatz eines Computer-Algebra-Systems erleichtert (siehe Figuren 11, 12).

**Aufgabe 1)** Berechnen Sie nach dem Bohr'schen Modell die kinetische, die potentielle und die gesamte Energie für den Grundzustand des Helium-Atoms. Vergleichen Sie die Gesamtenergie mit dem korrekten Wert  $-79.0$  eV und diskutieren Sie mögliche Ursachen für die Diskrepanz. (Resultat siehe Figur 12, der Virialsatz  $E_{pot} = -2E_{kin} = 2E_{ges}$  ist erfüllt.)

**Aufgabe 2)** Führen Sie die Berechnung nach 1) mit einem Algebraprogramm durch (Mathematica, Maple, ...).

Die Resultate können der Mathematica-Ausgabe in Figur 12 entnommen werden. Wie man sieht, ist die mit dem Bohr-Modell berechnete Grundzustandsenergie sehr weit vom experimentellen Wert entfernt. Die Berechnung von angeregten Zuständen oder von Spektren ist mit dem einfachen 'Planetenmodell' ebenfalls unsinnig. In späteren Kapiteln wird gezeigt, wie das

## Das Bohr'sche Atommodell liefert im Fall von mehr als einem Elektron falsche Resultate:

```

Clear[e, eps, Z, h, m];

eqns = {2 π R == n h / m / v,
        m v ^ 2 / R == e ^ 2 / (4 π eps) (Z / R ^ 2 - 1 / (2 R) ^ 2)};
Rv = Solve[eqns, {v, R}]

{{R ->  $\frac{4 \text{ eps } h^2 n^2}{e^2 m \pi (-1 + 4 Z)}$ , v ->  $\frac{e^2 (-1 + 4 Z)}{8 \text{ eps } h n}$ }}

Epot = e ^ 2 / (4 π eps) (-2 Z / R + 1 / (2 R)) /. Rv ;
Ekin = 2 m v ^ 2 / 2 /. Rv ;

```

Abbildung 11: Bohr-Modell für den Helium-Grundzustand (Beispiel mit dem Paket MATHEMATICA).

Heliumatom mit Hilfe der Schrödingergleichung korrekt berechnet werden kann.

**Eges = Simplify[Ekin + Epot]**

$$\left\{ -\frac{e^4 m (1 - 4 Z)^2}{64 \text{eps}^2 h^2 n^2} \right\}$$

**Beispiel: Grundzustand von Helium: Experimentelle  
Energie -79.0 eV**

**e = 1.602 × 10<sup>-19</sup>; eps = 8.854 × 10<sup>-12</sup>; Z = 2;**

**h = 6.626 × 10<sup>-34</sup>; m = 9.109 × 10<sup>-31</sup>;**

**Eges / e**

$$\left\{ -\frac{83.3091}{n^2} \right\}$$

Abbildung 12: Bohr-Modell für den Helium-Grundzustand: Gesamtenergie  $E_{ges}$  (in eV,  $n = 1$ , MATHEMATICA-Ausgabe).

## 3 Von der klassischen Mechanik zur Quantenphysik

### 3.1 Die Heisenbergsche Unschärferelation

Nach der 1927 von Werner Heisenberg veröffentlichten Unschärferelation lassen sich Ort und Impuls ( $p = mv$ ) eines Teilchens nicht gleichzeitig beliebig genau bestimmen. Es geht dabei nicht um die Unzulänglichkeiten von irgendwelchen Messapparaturen, sondern um eine grundsätzliche Eigenschaft der Natur, die allerdings erst im mikroskopischen Bereich Auswirkungen zeigt. Das Prinzip der Unschärfe stellt einen radikalen Bruch mit der klassischen Physik dar. So ist zum Beispiel im Rahmen einer klassischen Bahnberechnung eines Planeten die Geschwindigkeit (und damit der Impuls) für jeden Ort der Bahn exakt bekannt. Die Unschärferelation lässt sich an der in Figur 13 dargestellten Situation erklären: Ein sehr breiter Strahl von zum Beispiel Elektronen bewegt sich nach rechts, wobei mit dem Impuls  $p$  eine Wellenlänge  $\lambda_B = \frac{h}{p}$  verbunden ist. Durch einen Spalt der Breite  $\Delta x$  soll die Breite ('Ortsunschärfe') des Strahls verkleinert werden, wobei es aber zum Phänomen der Beugung kommt, wodurch der Impuls unbestimmter wird. Als Unschärfereich der Flugrichtung nehmen wir die Zone innerhalb des Beugungsmaximums nullter Ordnung. Aus der Wellenoptik kennt man die Beziehung  $\Delta x \sin(\alpha) = n\lambda$  (hier  $n = 1$ ), andererseits gilt  $\sin(\alpha) = \frac{\Delta p}{p}$  (siehe Skizze). Durch Einsetzen erhält man also  $\Delta x \frac{\Delta p}{p} = \frac{h}{p}$  oder  $\Delta x \cdot \Delta p = h$ , wobei  $\Delta p$  die Unschärfe der x-Komponente des Impulses ist.

Im Rahmen der Quantenphysik ergeben sich die (korrekten) Versionen der Unschärferelation

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} \quad \text{und} \quad \Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{h}{4\pi}, \quad (10)$$

welche hier nicht genau begründet werden können. Zwei Beispiele zur Illustration:

- 1) Ein fahrendes Auto habe die Impulsunschärfe  $\Delta p_x = 1000\text{kg} \cdot 0.01\text{m/s}$ . Aus 10 ergibt sich  $\Delta x \geq 5.3 \cdot 10^{-36}\text{m}$ , was komplett bedeutungslos ist.
- 2) Die Geschwindigkeit des Elektrons im Grundzustand des H-Atoms ist nach Bohr etwa  $2.2 \cdot 10^6\text{m/s}$  mit wechselnden Richtungen. Für  $\Delta v_x \approx 2 \cdot 10^6\text{m/s}$

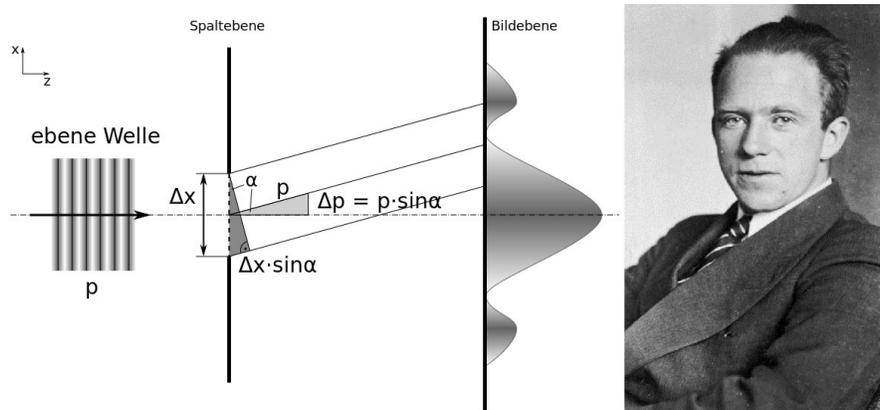


Abbildung 13: Links: Skizze zur Erklärung der Unschärferelation mit Hilfe der de Broglie Gleichung (2). Rechts: Werner Heisenberg im Jahr 1933.

erhalten wir  $\Delta x \geq 2.9 \cdot 10^{-11} \text{m}$ , was etwa von der Grössenordnung des Bahnradius nach Bohr ist. Das Beispiel zeigt also, dass die Vorstellung von exakten Kreisbahnen im Wasserstoffatom der Heisenbergschen Unschärferelation widerspricht. Man kann für den Aufenthaltsort eines Elektrons in einem Atom nur eine Wahrscheinlichkeitsverteilung angeben, Vorstellungen von exakten Bahnen im Sinne der klassischen Mechanik sind sinnlos.

Zur Zeit der Formulierung der Unschärferelation weilte Heisenberg als Mitarbeiter von Niels Bohr in Kopenhagen. Aus den intensiven Diskussionen der beiden führenden Physiker entwickelte sich die sogenannte 'Kopenhagener Deutung der Quantenphysik', welche heute von den meisten Wissenschaftlern akzeptiert wird und auch philosophisch sehr interessant ist. Einstein konnte sich allerdings mit den Konzepten der Unschärfe nie wirklich anfreunden. Mit dem berühmt gewordenen Einstein-Podolsky-Rosen-Paradoxon versuchte er zu illustrieren, wie absurd die Quantentheorie ist (siehe auch Bellsche Ungleichung). In der Zwischenzeit sind zahlreiche Experimente durchgeführt worden, welche zeigen, dass die Quantenphysik korrekt zu sein scheint und grad im Bereich der Atom- und Molekülphysik ausgezeichnete Ergebnisse liefert.

**Freiwillige Aufgabe)** Informieren Sie sich (Internet, Bücher) über das

Einstein-Podolsky-Rosen-Paradoxon und die zugehörigen Experimente. Vergleichen Sie auch mit Einsteins Ausspruch 'Der Alte (gemeint Gott) würfelt nicht'.

### 3.2 Potentialtopf, Wellenfunktion, Aufgaben

Wir stellen uns ein Teilchen mit der Masse  $m$  vor, das in einem eindimensionalen Topf der Länge  $L$  gemäss eingesperrt ist und in diesem ständig hin und her läuft. Mit der Bewegung ist nach de Broglie eine Welle verknüpft. Die Überlagerung einer links und einer rechts laufenden Welle ergibt eine stehende Welle mit ortsfesten Knoten. Die Situation entspricht also den Eigenschwingungen einer eingespannten Saite, wie bei einer Gitarre. Wegen den unendlich hohen Wänden müssen an den Enden des Topfes Knotenstellen sein. Aus der Skizze 14 lässt sich  $n\frac{\lambda}{2} = L$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) ablesen.

**Aufgabe 1)** Leiten Sie für die im letzten Abschnitt beschriebene Situation die Gleichung

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2}n^2 \quad (11)$$

her. Benutzen Sie dazu die de Broglie Gleichung (2) und  $E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$ .

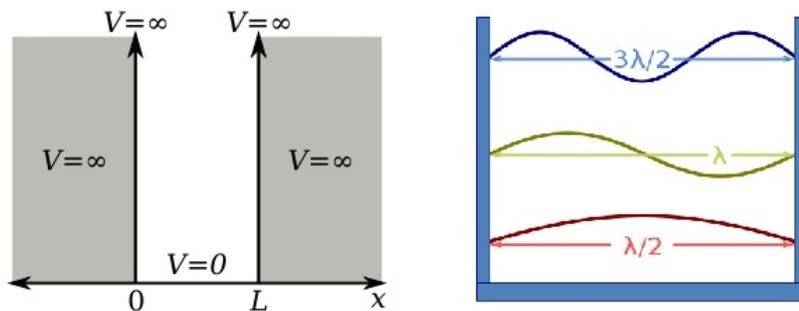


Abbildung 14: Eindimensionaler Potentialtopf der Länge  $L$ . Im Bildteil rechts sind mögliche Wellenfunktionen dargestellt.

Das Teilchen im Topf kann also nach unserem Resultat (11) nur ganz bestimmte Energiewerte aufweisen, welche quadratisch mit der Nummer  $n$  des Zustandes anwachsen. Diese Situation ist sehr typisch für gebundene Systeme der Quantenphysik - man sagt: Die Energie ist quantisiert. Die zugehörigen (stehenden) Wellen mit der Amplitude  $A$  lassen sich durch  $\Psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$  mathematisch darstellen. Man kann nun leicht zeigen, dass diese speziellen Funktionen der äusserst wichtigen Schrödingergleichung

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m}\Psi''(x) + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (12)$$

genügen.  $V(x)$  ist dabei die potentielle Energie, welche im Bereich unseres einfachen Topfes überall Null ist. ( $''$  bezeichnet die zweite Ableitung nach  $x$ .)

**Aufgabe 2)** Rechnen Sie nach, dass die oben erwähnten 'Wellenfunktionen' die Schrödingergleichung (12) erfüllen. Das Argument der sin-Funktion ist natürlich im Bogenmass zu interpretieren.

Die an unserem Beispiel eingeführte Gleichung wurde 1926 von Erwin Schrödinger aufgestellt und gehört zu den wichtigsten Grundlagen der nicht relativistischen Quantenphysik. Insbesondere beruhen die meisten Rechnungen im Bereich der Atom- und Molekülphysik auf der Schrödingergleichung. Wir beschränken uns hier (vorläufig) auf die vorgestellte zeitunabhängige Form zur Berechnung stationärer Zustände. Oft ist die folgende Schreibweise praktischer:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi(x) = H_{op}\Psi(x) = E\Psi(x). \quad (13)$$

Der in eckigen Klammern stehende Teil wird Hamiltonoperator genannt, wobei die Abkürzung  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  verwendet wurde und  $\frac{d^2}{dx^2}$  den Operator der zweiten Ableitung (nach  $x$ ) bezeichnet. Bei der Verallgemeinerung auf die dreidimensionale Situation in einem kartesischen Koordinatensystem muss nur der Hamiltonoperator angepasst werden:

$$H_{op} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) + V(x). \quad (14)$$

Bei Potentialen  $V(x)$  endlicher Höhe kann es zu einem weiteren Phänomen kommen, das in der klassischen Physik unbekannt ist. Beim sogenannten

Tunneleffekt überwindet ein Teilchen einen (klassisch verbotenen) Bereich, dessen potentielle Energie  $V$  im Vergleich zur kinetischen Energie  $E$  des Partikels eigentlich zu hoch ist. Mit dem Vibrationsprogramm lassen sich in einem späteren Kapitel 11 solche Probleme rechnerisch lösen. Der Tunneleffekt spielt zum Beispiel beim radioaktiven  $\alpha$ -Zerfall oder bei Flash-Speichern eine Rolle.

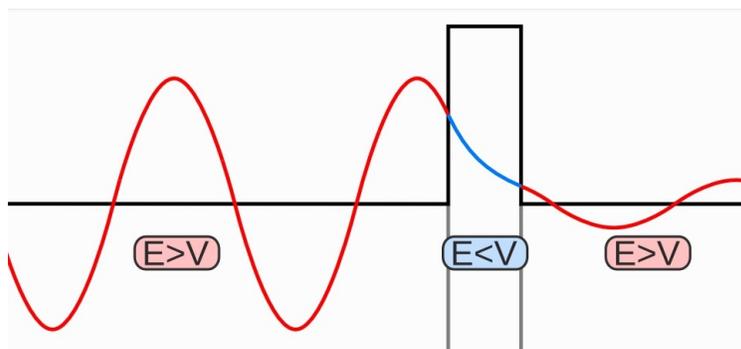


Abbildung 15: Tunneleffekt: Ein Teilchen durchdringt einen Potentialwall endlicher Höhe und dringt mit reduzierter Wahrscheinlichkeit in den Bereich rechts im Bild ein.

In diesem Zusammenhang stellt sich auch die Frage nach der Interpretation der Wellenfunktion  $\Psi$ : Der Betrag multipliziert mit dem Volumenelement  $|\Psi(x, y, z)|^2 \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z = |\Psi(x, y, z)|^2 \cdot \Delta V$  ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich das Teilchen um den Punkt  $P(x, y, z)$  im Volumen  $\Delta V$  aufhält. Bei dieser Interpretation ist die Normierung der Wellenfunktion wichtig (siehe nächstes Kapitel).

## 4 Die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

In diesem Kapitel wird der Ansatz zur Berechnung des einfachsten Atoms erklärt. Das Wasserstoffatom hat nur ein einziges Elektron welches durch die elektrische Anziehung des Kerns (ein Proton) gebunden wird. Wir nehmen hier an, dass das wesentlich schwerere Proton im Ursprung des Koordinatensystems in Ruhe bleibt und betrachten nur die Wellenfunktion  $\Psi(x, y, z)$  des

Elektrons. Setzen wir das Coulomb-Potential ein, so lautet die Schrödinger-Gleichung

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right] \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z), \quad (15)$$

wobei die Abkürzungen  $\nabla^2 = \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right)$  für den Laplaceoperator und  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  gebraucht wurden. Die Differentialgleichung für dieses Eielektronenproblem kann mit einigem mathematischem Aufwand vollständig analytisch gelöst werden. Dazu wird üblicherweise in Polarkoordinaten gerechnet und ein Produktansatz  $\Psi_{n,l,m_l}(x, y, z) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\vartheta, \phi)$  verwendet. (Die sogenannten Kugelfunktionen  $Y_{l,m_l}$  sollen hier nicht weiter besprochen werden.) Die Hauptquantenzahl  $n$  kann nur positive ganzzahlige Werte annehmen und entspricht der Nummer der Bahn im Bohrschen Modell (4, 9). Für die (ebenfalls ganzen) Drehimpulsquantenzahlen gilt  $0 \leq l \leq (n-1)$  und  $-l \leq m_l \leq l$ , wobei die Energie des elektronischen Zustandes (ohne Berücksichtigung der hier vernachlässigbaren Spin-Bahn-Kopplung 14) nur von  $n$  abhängt. Die Energieformel (9) nach Bohr bleibt korrekt. Die (komplexwertigen) Wellenfunktionen sind auch Drehimpuls-Eigenfunktionen, es kann aber nur der Betrag des Drehimpulses  $\vec{L}$  und seine Komponente bezüglich einer Koordinatenachse (meist die  $z$ -Achse) gleichzeitig exakt bestimmt sein. Die Details übersteigen hier unsere mathematischen Möglichkeiten, das Resultat lautet:

$$\hat{L}^2 \Psi_{n,l,m_l} = l(l+1)\hbar^2 \Psi_{n,l,m_l}, \quad \hat{L}_z \Psi_{n,l,m_l} = m_l \hbar \Psi_{n,l,m_l}. \quad (16)$$

Der Wert der Drehimpulsquantenzahl  $l$  wird oft mit den Buchstaben s ( $l=0$ ), p ( $l=1$ ), d ( $l=2$ ), ... abgekürzt. In der Figur 16 findet man graphische Darstellungen der Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms. Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ist gegeben durch  $r^2 R_{n,l}^2(r)$ , da der Oberflächeninhalt einer Kugel proportional zu  $r^2$  zunimmt. Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, dass das Maximum der radialen Verteilung für den Grundzustand (1s) genau beim bohrschen Radius  $a_o = r_1$  (7) liegt, bei den angeregten Zuständen gilt diese Analogie zwischen klassischem und quantenmechanischem Modell allerdings nicht mehr. Ab Kapitel 7 werden wir lernen, wie man mit numerischen Methoden die Wellenfunktionen von einfachen Atomen und Molekülen selbst berechnen kann.

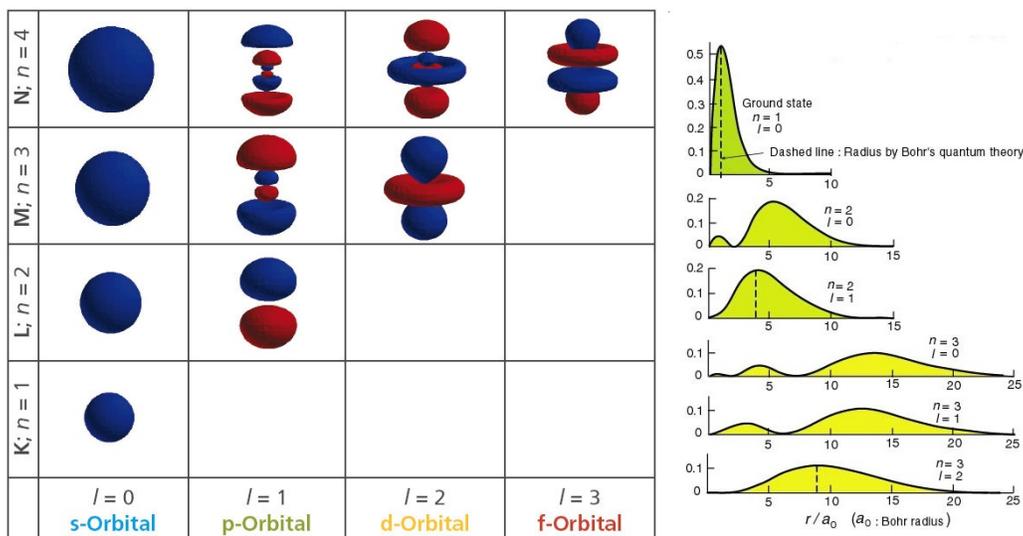


Abbildung 16: Wellenfunktionen des Wasserstoffatom. Links: Räumliche Darstellung, blaue und rote Zonen unterscheiden sich durch das Vorzeichen. Rechts: Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $r^2 R_{n,l}^2(r)$ ,  $a_0$  ist der bohrsche Radius.

## 4.1 Atomare Masseneinheiten und Aufgaben

Bei quantenphysikalischen Berechnungen an Atomen und Molekülen sind die gewohnten SI-Masseneinheiten ziemlich unpraktisch. Man bevorzugt die sogenannten atomaren Einheit mit den folgenden Grundgrößen:

- 1 Atomare Einheit der Strecke:  $a_0 = 5.29177 \cdot 10^{-11} \text{m}$ . (Bohrscher Radius)
- 1 Atomare Einheit des Drehimpulses:  $\hbar = 1.05459 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ .
- 1 Atomare Einheit der Masse:  $m = 9.10953 \cdot 10^{-31} \text{kg}$ . (Elektronmasse)
- Dielektrizitätskonstante:  $4\pi\epsilon_0 = 1$  Atomare Einheit

Daraus ergeben sich die abgeleiteten Größen:

- 1 Atomare Einheit der Zeit:  $2.41888 \cdot 10^{-17} \text{s}$ .
- 1 Atomare Einheit der Energie (Hartree):  $4.35974 \cdot 10^{-18} \text{J} = 27.21 \text{eV}$ .

- 1 Atomare Einheit der elektrischen Ladung  $1.602176 \cdot 10^{-19} \text{C}$  (Elementarladung).

In diesen Einheiten vereinfacht sich zum Beispiel die Schrödingergleichung für das H-Atom zu

$$\left[ \frac{-1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right] \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z), \quad (17)$$

**Aufgabe 1)** Berechnen Sie für folgende Zustände des Wasserstoffatoms die Energie  $E_n$  und den Drehimpuls ( $l\hbar$ ) in SI-Einheiten und in atomaren Einheiten: 1s, 3s, 3p, 3d [Bezeichnung  $nl$  mit Abkürzungen s ( $l = 0$ ), p ( $l = 1$ ), d ( $l = 2$ ), ...].

**Aufgabe 2)** Die Radialfunktion für den Grundzustand des H-Atoms lautet  $R_{10}(r) = 2 e^{-\tilde{r}}$ , wobei  $\tilde{r} = \frac{r}{a_0}$ . Rechnen Sie nach, dass das Maximum der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte  $r^2 \cdot R_{10}^2(r)$  bei 1 (bohrscher Radius) liegt. Rechnen Sie direkt in atomaren Einheiten. Freiwillige Zusatzaufgabe: Prüfen Sie auch noch die radiale Normierung nach  $\int_0^\infty r^2 \cdot R_{10}^2(r) dr = 1$ . Tipp: Zweimal partiell integrieren.

**Aufgabe 3)** Berechnen Sie die relativen Maxima der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den 2s Zustand mit der Radialfunktion  $R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}}(2 - \tilde{r}) e^{-\tilde{r}/2}$ . Vergleichen Sie mit dem entsprechenden Bahnradius im Bohrschen Modell. ( $\tilde{r} = \frac{r}{a_0}$ )

Resultate zu 3) Nullstellen der ersten Ableitung:  $r \approx 0.764 a_0$ ,  $r \approx 5.236 a_0$ , der entsprechende Bahnradius nach Bohr wäre  $4a_0$ .

## 5 Die Entwicklung einer Wellenfunktion in eine Basis

### 5.1 Analogie zur Vektorgeometrie

Aus der zwei- und dreidimensionalen Vektorgeometrie sind wir es gewohnt, dass jeder Vektor als Linearkombination der Einheitsvektoren in Richtung der

Koordinatenachsen geschrieben werden kann, wie das Beispiel  $\vec{a} = \begin{pmatrix} 3 \\ 5 \end{pmatrix} = 3\vec{e}_x + 5\vec{e}_y$  illustriert. Man sagt, die Vektoren  $\vec{e}_x$  und  $\vec{e}_y$  bilden eine Orthonormalbasis des (zweidimensionalen) Vektorraums. Die Bezeichnung 'ortho'

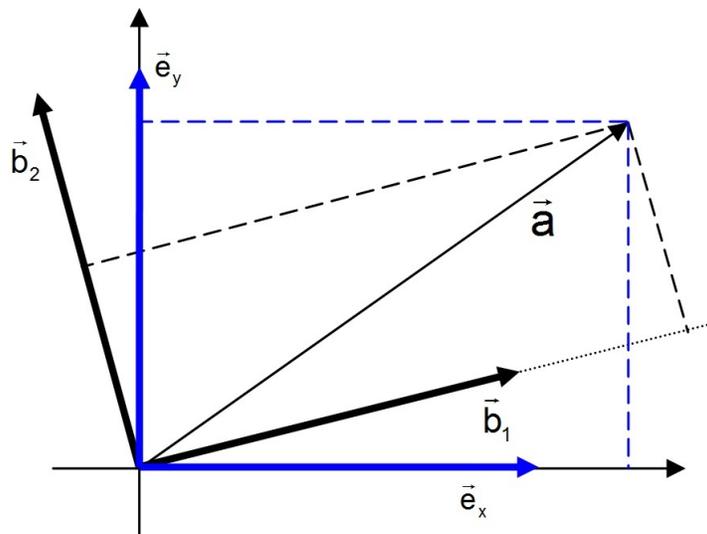


Abbildung 17: Darstellung eines Vektors  $\vec{a}$  in zwei verschiedenen Orthonormalbasen.

bedeutet, dass die beiden Vektoren senkrecht aufeinander stehen, während 'normal' die Normierung auf den Betrag 1 abkürzt. Wir könnten auch eine andere Basis von orthonormalen Vektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  verwenden (siehe Figur 17). Die Komponenten unseres Vektors  $\vec{a}$  in dieser neuen Basis bekommen wir mit Hilfe des Skalarproduktes  $\vec{a} = (\vec{a} \cdot \vec{b}_1)\vec{b}_1 + (\vec{a} \cdot \vec{b}_2)\vec{b}_2$ . Die Orthogonalität der neuen Basisvektoren könnte man ebenfalls mit dem Skalarprodukt nachprüfen:  $\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 = 0$ . Die erwähnten Eigenschaften gelten auch im dreidimensionalen Raum, wobei wir dann selbstverständlich 3 Basisvektoren brauchen. Räume mit höherer Dimension als 3 kommen in der Schule normalerweise nicht vor und sind deshalb ungewohnt.

In den folgenden Kapiteln werden wir nun auch Funktionen als Linearkombination in einer Basis schreiben. Wir beginnen mit (reellen) Funktionen einer Variablen ( $x$ ) im Intervall  $[a, b]$ . Für alle betrachteten Funktionen soll das Integral  $\int_a^b f^2(x) dx$  existieren und endlich sein. Das Skalarprodukt von

zwei Funktionen  $g$  und  $h$  wird mit  $\langle g | h \rangle$  abgekürzt und es gilt

$$\langle g | h \rangle = \int_a^b g(x)h(x)dx. \quad (18)$$

Um jede Funktion  $f$  mit den erwähnten Eigenschaften exakt ausdrücken zu können sind normalerweise Basen unendlicher Dimension nötig. Das heisst wir brauchen im Prinzip einen Basissatz von unendlich vielen orthonormalen Funktionen  $\{b_1(x), b_2(x), b_3(x), \dots\}$ .

$$f(x) = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \cdot b_k(x) \quad \left[ c_k = \langle b_k | f \rangle = \int_a^b b_k(x)f(x)dx \right] \quad (19)$$

In Praxis beschränkt man sich meist auf endliche viele Basisfunktionen, die dann möglichst geschickt gewählt werden müssen. Unter Umständen reichen relativ wenige Basisfunktionen für eine gute Darstellung einer gesuchten Funktion. Wir werden in den nächsten Kapiteln die Wellenfunktionen für atomare oder molekulare Probleme als Linearkombination von Basisfunktionen ansetzen.

Die Figur 18 zeigt Grafiken der ersten 6 Legendrepolynome. Jede auf dem Intervall  $[-1, 1]$  stetige Funktion lässt sich in Legendrepolynome entwickeln. (Mit der Bezeichnung 'Entwicklung' meint man die Darstellung als Linearkombination der betreffenden Basisfunktionen.) Wenn die darzustellende Funktion ungünstige Eigenschaften hat, kann die nötige Entwicklungslänge sehr gross werden. Die Funktion in Figur 19 besitzt eine Sprungstelle bei  $x = 0$  (Unstetigkeitsstelle der ersten Ableitung) und ist deshalb nur mit sehr grossem Aufwand als Linearkombination von Legendrepolynomen darstellbar.

## 5.2 Aufgaben

Die folgenden Übungen beziehen sich auf die Analogie zur Vektorgeometrie im vorigen Abschnitt:

**Aufgabe 1)** Gegeben sind die Vektoren  $\vec{b}_1 = \begin{pmatrix} 0.6 \\ 0.8 \end{pmatrix}$  und  $\vec{b}_2 = \begin{pmatrix} -0.8 \\ 0.6 \end{pmatrix}$ . Prüfen Sie nach, dass  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  ein Orthonormalsystem bilden. Schreiben Sie den Vektor  $\vec{a} = \begin{pmatrix} 10 \\ 5 \end{pmatrix}$  als Linearkombination von  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$

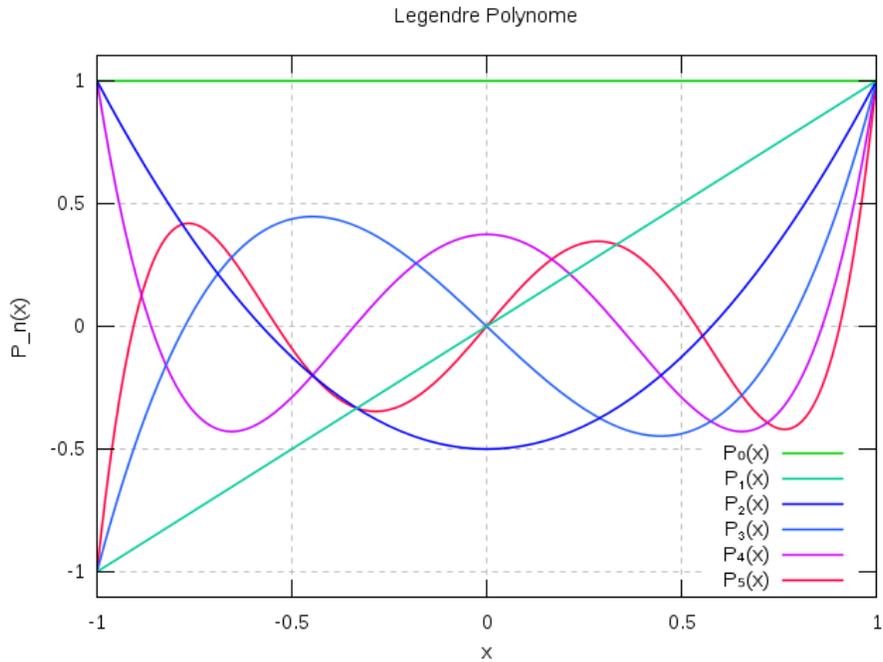


Abbildung 18: Graphische Darstellung der ersten Legendre-Polynome. Dieses System von Basisfunktionen ist vollständig auf dem Intervall  $[-1, 1]$ .

**Aufgabe 2)** a) Rechnen Sie nach, dass die Vektoren  $\vec{v}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix}$ ,  $\vec{v}_2 =$

$\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ -2 \end{pmatrix}$  und  $\vec{v}_3 = \begin{pmatrix} 2 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix}$  senkrecht aufeinander stehen. Multiplizieren Sie

jeden der drei Vektoren mit einer Zahl, so dass sein Betrag 1 wird. Die so normierten Vektoren heißen  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  und  $\vec{b}_3$ . Schreiben Sie den Vektor  $\vec{a} = \begin{pmatrix} 18 \\ 14 \\ -9 \end{pmatrix}$  als Linearkombination von  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  und  $\vec{b}_3$ .

b) Wir nehmen an, dass wir in dreidimensionalen Raum nur die ersten beiden Basisvektoren zu Verfügung haben. Stellen Sie den Vektor  $\vec{a}$  näherungsweise als Linearkombination von  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  dar. Warum funktioniert dies hier gut?

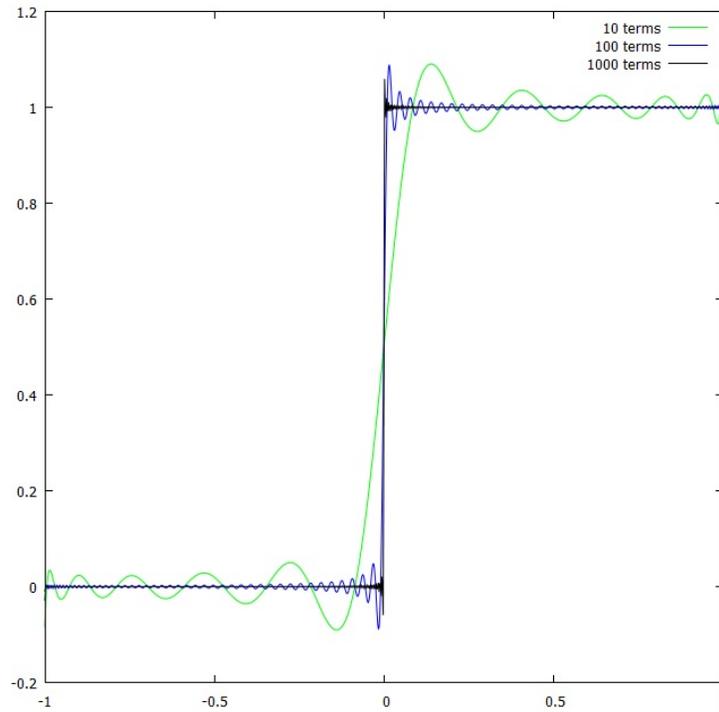


Abbildung 19: Entwicklung einer Stufenfunktion in Legendrepolynome. Wegen des Sprunges bei  $x = 0$  ist eine besonders grosse Anzahl von Basisfunktionen nötig um eine einigermassen gute Übereinstimmung zu erzielen.

Resultate: 1)  $\vec{a} = 10\vec{b}_1 - 5\vec{b}_2$ .

2)  $\vec{a} = \frac{28}{3}\vec{b}_1 + \frac{68}{3}\vec{b}_2 - \frac{1}{3}\vec{b}_3$ ,  $\vec{a} \approx \frac{28}{3}\vec{b}_1 + \frac{68}{3}\vec{b}_2$ , da  $\vec{a}$  fast senkrecht auf  $\vec{b}_3$ .

## 6 Matrizen, Eigenwerte, Variationsprinzip

### 6.1 Matrizen und Eigenwerte in der Vektorgeometrie, Aufgaben

Matrizen und Eigenwertprobleme werden bei der numerischen Lösung von quantenmechanischen Problemen eine entscheidende Rolle spielen. Wiederum wird hier versucht diese mathematischen Methoden im Rahmen der ver-

trauten Vektorgeometrie einzuführen. Eine (lineare) geometrische Abbildung im zweidimensionalen Raum kann durch eine Matrix gegeben sein. (Wir beschränken uns auf Abbildungen, die den Nullpunkt des Koordinatensystem fest lassen.) Der allgemeine Punkt  $P(x, y)$  wird auf den Bildpunkt  $P'(x', y')$  abgebildet. Entsprechend ist  $\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}$  das Bild der Ortsvektors  $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ . Die Matrixschreibweise

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (20)$$

ist eine Abkürzung für  $x' = a_1x + b_1y$  und  $y' = a_2x + b_2y$ . Eine weitere mögliche Schreibweise wäre  $\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = x \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} + y \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}$ . Existiert nun ein Vektor  $\vec{v} = \begin{pmatrix} x_v \\ y_v \end{pmatrix}$  mit der Eigenschaft

$$\begin{pmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_v \\ y_v \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} x_v \\ y_v \end{pmatrix}, \quad (21)$$

so nennt man  $\vec{v}$  **Eigenvektor** und  $\lambda$  **Eigenwert** der Abbildung. Ein Eigenvektor wird also bei der geometrischen Abbildung nur mit einer Zahl (Eigenwert) multipliziert, behält aber seine Richtung bei. Die Suche möglicher Eigenwerte führt im zweidimensionalen Fall auf die 'charakteristische Gleichung'

$$(a_1 - \lambda)(b_2 - \lambda) - a_2b_1 = 0. \quad (22)$$

Eine zweidimensionale Matrix kann also höchstens zwei Eigenwerte haben (quadratische Gleichung). In Aufgabe 4) wird gezeigt, dass eine symmetrische Matrix ( $b_1 = a_2$ ) immer genau zwei Eigenwerte besitzt. Zu einem Eigenwert gibt es (genau genommen) jeweils unendlich viele Eigenvektoren, da der Betrag beliebig gewählt werden kann. Die Gerade mit der Gleichung  $(a_1 - \lambda)x + b_1y = 0$  (oder auch  $a_2x + (b_2 - \lambda)y = 0$ ) gibt die Richtung des Eigenvektors an.

**Aufgabe 1)** Gegeben ist die Matrix  $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & -4 \end{pmatrix}$ . Berechnen Sie die Eigenwerte und Eigenvektoren. Stellen Sie die Situation im Koordinatensystem dar und beschreiben Sie die Wirkung der Abbildung in Worten.

**Aufgabe 2)** Gegeben ist die Matrix  $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & -2 \end{pmatrix}$ . Berechnen Sie die Eigenwerte und Eigenvektoren. Untersuchen Sie, ob die Eigenvektoren senkrecht aufeinander stehen.

**Aufgabe 3)** Die Matrix  $\begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{pmatrix}$  beschreibt eine Drehung um den Koordinatenursprung mit dem Winkel  $\alpha$ . Überprüfen Sie, dass diese Matrix keine Eigenwerte besitzt. Ist dies geometrisch vernünftig?

**Schwierige Aufgabe 4)** Leiten Sie die Gleichung (22) her. Warum hat eine symmetrische Matrix immer genau zwei Eigenvektoren? Gibt es Ausnahmen. Begründen Sie den rechten Winkel zwischen den Eigenvektoren für den Fall symmetrischer Matrizen.

Zahlen-Resultate:

- 1) Eigenwerte  $-5$  und  $2$ , Eigenvektoren  $\begin{pmatrix} -1 \\ 3 \end{pmatrix}$  und  $\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}$ .
- 2) Eigenwerte  $-3$  und  $2$ , Eigenvektoren  $\begin{pmatrix} -1 \\ 2 \end{pmatrix}$  und  $\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}$  sind senkrecht.

## 6.2 Matrizen und Eigenwerte in Funktionenräumen, Aufgaben

Auch bei Funktionen gibt es Abbildungen im Sinne, dass eine gegebene Funktion auf eine neue (Bild)-Funktion transformiert wird. Die Abbildung wird bei Funktionen durch einen **Operator**  $\hat{O}$  ausgedrückt. Ein Beispiel wäre der Ableitungsoperator, welcher jede Funktion auf ihre Ableitung abbildet. Am wichtigsten wird in unserem Zusammenhang der Hamiltonoperator  $H_{op}$  sein, welcher auf eine Wellenfunktion wirkt. Beachten Sie, dass die Schrödingergleichung  $H_{op}\Psi = E\Psi$  die Gestalt einer Eigenvektorgleichung hat, wobei die Energie  $E$  den Eigenwert darstellt (siehe z.B. Gleichung 13).

Wir stellen uns vor, dass unsere Funktion  $f$  und ihre Bildfunktion  $\hat{O}f$  in einer **endlichen** Basis (Dimension  $N$ ) von orthonormalen Funktionen  $b_k$  in

guter Näherung entwickelt werden kann.

$$f(x) = \sum_{k=1}^N c_k \cdot b_k(x) \quad \Leftrightarrow \quad |f\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ \dots \\ c_N \end{pmatrix} \quad (23)$$

In diesem Fall genügt es die Wirkung des Operators  $\hat{O}$  auf jede Basisfunktion  $b_k$  zu kennen.  $\hat{O}b_k$  kann ebenfalls in der selben Basis entwickelt werden:  $\hat{O}b_k = \sum_{j=1}^N \langle b_j | \hat{O}b_k \rangle b_j$ . Die Reihendarstellung links in (23) können wir als Vektor in einem N-dimensionalen Vektorraum auffassen, was durch die Vektor-Schreibweise rechts ausgedrückt wird. Entsprechend wird die Wirkung des Operators  $\hat{O}$  auf die Funktion  $f$  als Multiplikation der zugehörigen Matrix  $O$  mit der Vektordarstellung von  $f$  berechnet (24).

$$\begin{pmatrix} \langle b_1 | \hat{O}b_1 \rangle & \langle b_1 | \hat{O}b_2 \rangle & \dots & \langle b_1 | \hat{O}b_N \rangle \\ \langle b_2 | \hat{O}b_1 \rangle & \langle b_2 | \hat{O}b_2 \rangle & \dots & \langle b_2 | \hat{O}b_N \rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle b_N | \hat{O}b_1 \rangle & \langle b_N | \hat{O}b_2 \rangle & \dots & \langle b_N | \hat{O}b_N \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ \dots \\ c_N \end{pmatrix} \quad (24)$$

In der Anwendung auf die Quantenphysik geht es für uns vor allem darum stationäre Lösungen der Schrödingergleichung zu finden. Dazu wird in einer geeigneten Orthonormal-Basis die Hamiltonmatrix  $H$  mit den Matrixelementen  $H_{jk} = \langle b_j | H_{op} b_k \rangle$  aufgestellt. Die Schrödingergleichung wird damit zur Eigenwertgleichung in Matrixform:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{N1} & H_{N2} & \dots & H_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ \dots \\ c_N \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ \dots \\ c_N \end{pmatrix}. \quad (25)$$

Quantenmechanische Berechnungen in der Matrixform wurden von Werner Heisenberg, Max Born und Pascual Jordan in den 1920er Jahren eingeführt und unter dem Namen 'Matrizenmechanik' bekannt. Namentlich bei der Benutzung von Computern bietet diese Form der Quantentheorie ausserordentliche Vorteile, da dabei die ganze Palette numerischer Verfahren der Matrixalgebra zur Verfügung steht. Insbesondere reduziert sich die Lösung der Schrödingergleichung (25) auf die Diagonalisierung einer Matrix.

Die Hamiltonmatrix (und weitere physikalisch wichtige Matrizen) sind hermitesch symmetrisch, das heisst es gilt (im reellen Fall)  $H_{jk} = H_{kj}$  bzw.  $\langle b_j | H_{op} b_k \rangle = \langle b_k | H_{op} b_j \rangle$ . Für diesen Matrixtyp sind alle Eigenwerte reell und die Eigenvektoren stehen senkrecht aufeinander.

**Aufgabe 1)** Eine Hamiltonmatrix soll berechnet werden. Welcher Rechen-Vorteil ergibt sich aus der Tatsache, dass die Matrix (hermitesch) symmetrisch ist?

**Aufgabe 2)** Vektorgeometrisches Beispiel: Eine Abbildung (Operator) ist durch die dreidimensionale Matrix  $O = \begin{pmatrix} 21 & -6 & 0 \\ -6 & 18 & -6 \\ 0 & -6 & 15 \end{pmatrix}$  mit den Eigenvektoren  $\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix}$ ,  $\begin{pmatrix} -2 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix}$ ,  $\begin{pmatrix} 2 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix}$  und den zugehörigen Eigenwerten 9, 18 und 27 gegeben.

a) Kontrollieren Sie die Eigenwerte und Eigenvektoren. (Nachrechnen)

b) Wir beschränken uns auf eine zweidimensionale Basis (Orthonormalsystem):  $\vec{b}_1 = \frac{1}{\sqrt{206}} \begin{pmatrix} 5 \\ 9 \\ 10 \end{pmatrix}$  und  $\vec{b}_2 = \frac{1}{\sqrt{246}} \begin{pmatrix} -11 \\ -5 \\ 10 \end{pmatrix}$ . Bilden Sie die 2-mal-2-

Matrix  $R$  in diesem reduzierten Raum ( $R_{jk} = \langle \vec{b}_j | O \vec{b}_k \rangle$ ) und lösen Sie das entsprechende zweidimensionale Eigenwertproblem. Transformieren Sie die Eigenvektoren von der 'b-Basis' in die ursprüngliche dreidimensionale Basis zurück. Vergleichen Sie die genäherten Eigenwerte und Eigenvektoren mit den exakten Werten (Kommentar). Bei dieser relativ aufwendigen Aufgabe ist der Einsatz eines Computeralgebrasystems eventuell nützlich.

**Resultate zu Aufgabe 2)**  $R = \begin{pmatrix} 9.04369 & 0.173246 \\ 0.173246 & 18.0122 \end{pmatrix}$ , approximative Eigenwerte 9.04034 und 18.0155, zugehörige Eigenvektoren  $\begin{pmatrix} 1.08553 \\ 1.89929 \\ 2.05288 \end{pmatrix}$  und

$\begin{pmatrix} -2.08343 \\ -0.919868 \\ 1.95273 \end{pmatrix}$ . Die genäherten Lösungen zu Aufgabe 2) stimmen einigermaßen mit den exakten Resultaten überein, da der zweidimensionale Unterraum für die beiden tiefsten Eigenwerte günstig gewählt wurde.

**Nach dem Rayleigh-Ritz-Prinzip liefert eine Eigenwertberechnung in einem reduzierten Raum für den tiefsten Eigenwert immer einen zu grossen Wert. Normalerweise ist diese Regel ('Variationsprinzip') auch noch für höhere Eigenwerte gültig. In der Anwendung auf die Schrödingergleichung bedeutet dies: Man erkennt die Verbesserung der verwendeten Basis daran, dass die Eigenwerte kleiner werden.**

## 7 Lösung der Schrödingergleichung für Ein-elektronenatome

In diesem Kapitel wird zum ersten Mal das Python-Programm verwendet um die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom zu lösen. Die behandelte Theorie aus den Teilen 5,6 wird dabei für das Verständnis sehr wesentlich sein. Das Vorgehen umfasst folgende Schritte

- Wahl der primitiven Basisfunktionen
- Orthogonalisierung der primitiven Basis
- Berechnung der Hamiltonmatrix in der Orthonormalbasis (Integrale)
- Diagonalisierung der Hamiltonmatrix
- Analyse der gefundenen Eigenwerte (Energien) und Eigenvektoren (Wellenfunktionen)

### 7.1 Wahl der Basis, kartesische Gaussbasen

Für eine effiziente Rechnung ist die Wahl einer guten (aber nicht zu grossen) Basis entscheidend. Für das Einelektronenproblem sind die korrekten Wellenfunktionen bekannt, diese sind aber als Basis für die Berechnung von Mo-

lekülen nicht sehr geeignet, da die zu berechnenden Integrale zu kompliziert werden. Generell haben sich vor allem die sogenannten Gauss-Basen durchgesetzt, welche eine sehr schnelle Integralberechnung erlauben. Eine einzelne (primitive) Gaussfunktion hat die Gestalt  $\varphi(x, y, z) = c x^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)}$ . Wir positionieren den Atomkern im Ursprung des Koordinatensystems, deshalb sind auch alle Basisfunktionen dort zentriert. Beachten Sie, dass die Funktionen von allen drei räumlichen Koordinaten abhängen. Um den Verlauf einer Wellenfunktionskomponente möglichst gut darstellen zu können, verwendet man oft feste Linearkombinationen ('Kontraktionen') folgender Form

$$\varphi_n(x, y, z) = \sum_{l=1}^{N_n} c_{nl} x^{i_n} y^{j_n} z^{k_n} e^{-\alpha_{nl}(x^2+y^2+z^2)}. \quad (26)$$

Die Koeffizienten  $c_{nl}$  gewichten einerseits die verschiedenen Summanden in der gewünschten Art, andererseits muss aber auch die Normierungsbedingung

$$\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^2(x, y, z) dx dy dz = 1 \quad (27)$$

erfüllt sein. Auf die Berechnung der Integrale soll hier nicht eingegangen werden, aber wir werden es typischerweise immer mit dreifachen Integralen zu tun haben, deshalb ist, wie schon oben erwähnt, eine einfache Form der Basisfunktionen sehr wichtig. Die Integrationsmethoden, welche in den Programmen verwendet werden, gehen auf die (sehr wichtige) Publikation [4] aus dem Jahr 1966 zurück. Via den Menu-Punkt 'Lernen, Gauss66' kann eine eingescannte Version dieser Originalarbeit eingesehen werden. Die Integralprogramme (Ein- und Zweiteilchen) sind angepasste Versionen aus dem Paket PyQuante (quantum chemistry program suite) von Richard P. Muller (open source 2004, <http://pyquante.sourceforge.net>). Aufgabe 4 dieses Kapitels zeigt einige einfache Beispiele zur Integralberechnung. Nun ist es für die weitere Rechnung wichtig, dass wir eine orthogonale Basis  $\{\phi_n\}$  haben. Um die gewählte primitive Basis  $\{\varphi_n\}$  der Dimension  $M$  zu orthogonalisieren kann man zum Beispiel die Überlappmatrix  $S$  mit den Matrixelementen  $\langle \varphi_p | \varphi_q \rangle$  aufstellen und anschliessend diagonalisieren. Daraus resultiert die Orthonormalbasis (als Linearkombination der primitiven Basis)

$$\phi_m(x, y, z) = \sum_{n=1}^M d_{nm} \varphi_n(x, y, z). \quad (28)$$

Als Programmbenutzer muss man sich nur um die Wahl der primitiven Basis kümmern, der Rest wird automatisch ausgeführt. Die gesuchte Wellenfunkti-

on  $\Psi(x, y, z)$  wird im Einelektronenfall direkt als Linearkombination in der konstruierten Orthonormalbasis erscheinen:

$$\Psi(x, y, z) = \sum_{m=1}^{m_{max}} w_m \phi_m(x, y, z). \quad (29)$$

## 7.2 Bedienung des elektronischen Programmteils, Aufgaben zum Wasserstoffatom

Elektronische Rechnung		
Anzahl Elektronen	<input checked="" type="radio"/> One	<input type="radio"/> Two
Anzahl Kerne	<input checked="" type="radio"/> One	<input type="radio"/> Two
Ladung Kern 1 (1, 2, ...)	<input type="text" value="1"/>	
Symmetrie z (1 oder -1)	<input type="text" value="1"/>	
Symm. x, y (1 oder -1)	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="1"/>
Anzahl Kernabstände	<input type="text" value="1"/>	
Kernabstand a.u. (Min. Max.)	<input type="text" value="1.4"/>	<input type="text" value="1.5"/>
Spin (0., 0.5 oder 1.)	<input type="text" value="0.5"/>	
Basis	<input type="text" value="b-h1-k1"/>	
Name Ausgabe	<input type="text" value="dip"/>	
Ref.-Energie in a.u.	<input type="text" value="0.000"/>	
2P-In: 1(py), 2(read), 3(for)	<input type="text" value="3"/>	
Schreibparameter	<input type="text" value="1"/>	

Abbildung 20: Eingabemöglichkeiten für elektronische Rechnungen

Erstes Ziel ist die Berechnung des Wasserstoff-Grundzustandes mit einer kleinen Basis.

**Aufgabe 1)** Starten Sie das Programm und betrachten Sie die Eingabemaske für elektronische Rechnungen (siehe auch Figur 20). Stellen Sie die Anzahl Kerne und Elektronen je auf 1. Die Zeilen mit Kernabständen, Spin und Referenzenergie müssen wir im Moment nicht beachten. In den Symmetriezeilen soll überall 1 stehen, das bedeutet wir suchen radialsymmetrische Wellenfunktionen. Bei der Basis wählen Sie b-h1-k1, dies ist eine bereits vordefinierte Basis aus 8 Funktionen. Den Namen für die Ausgabe wählen

Sie selbst. Nach Speichern der Eingabe und Programmstart kann im Terminalfenster die Rechnung beobachtet werden. Am Schluss erscheinen die Eigenwerte in atomaren Einheiten:  $-4.99983746e-01$ ,  $-1.23255624e-01$  (a.u.). Die korrekten Eigenwerte sind nach der Balmerformel (9)  $E_n = \frac{-0.5}{n^2}$  a.u. bekannt, wobei  $n$  die Hauptquantenzahl bezeichnet. Der Grundzustand (1s) ist offenbar mit dieser Basis schon gut beschrieben, der 2s Zustand (exakt  $-0.125$ a.u.) würde etwas mehr Basisfunktionen brauchen.

**Aufgabe 2)** Jetzt soll die Basis vergrößert werden, so dass auch höhere s-Zustände korrekt berechnet werden. Die Parameter einer Basis sind jeweils in einer Textdatei abgelegt. Vergleichen Sie die Dateien b-h1-k1 und b-h1-k2. Man sieht in der zweiten Basis vier zusätzliche flache Funktionen (mit kleinen Exponenten  $\alpha$ , damit reicht die Basis weiter in den Raum hinaus. Probieren Sie die Basis aus. Beurteilen Sie selbst die Qualität der höheren s-Zustände. Vergrößern Sie eventuell die Basis nochmals und studieren Sie die Auswirkungen. Stellen Sie den Schreibparameter auf 2, jetzt kommt mehr Ausgabe im Terminalfenster. U.a. sehen Sie, wie die Wellenfunktionen aus den primitiven Basisfunktionen zusammengesetzt sind. Schauen Sie die Koeffizienten zu Orbital 2 an (2s):

$[-2.52568929E-04, -1.98805534e-03, -1.01280977e-02, -4.20982511e-02,$   
 $-1.27464483e-01, -2.98223981e-01, -1.30347330e-01, 8.08648623e-01,$   
 $4.19368300e-01, -7.16995546e-02, 3.53003530e-02, -8.66712262e-03].$

Offenbar ist vor allem die 9. Basisfunktion noch sehr wichtig. (Diese Koeffizienten entsprechend den  $w_m$  in Gleichung (29).)

**Aufgabe 3)** Nun soll eine berechnete (elektronische) Wellenfunktion graphisch dargestellt werden. Im entsprechenden Menu (siehe auch Figur 21) muss der Name (der vorgängigen Rechnung) und eine Nummer angegeben werden. Der zweidimensionale Plot zeigt einen Schnitt parallel zur  $xz$ -Ebene, in vertikaler Richtung sind die Funktionswerte aufgetragen. Man hat die Wahl zwischen den primitiven Basisfunktionen (ev. Kontraktionen) oder den berechneten Wellenfunktionen (Orbitalen). Rechts unten lässt sich der Bereich  $(x, z)$  einstellen. Die  $y$ -Koordinate für den Schnitt lässt sich ganz unten rechts eingeben. Die Eingaben unter dem Stichwort 'Koordinaten eines der Elektronen' werden erst bei zwei Elektronen sinnvoll. Das Beispiel 21 zeigt den Vorzeichenwechsel der 2s-Funktion (in der Mitte negativ, aussen positiv). Die Grafik kann extern gespeichert und mit der Maus gedreht werden. Stellen Sie auch die 3s-Funktion dar und untersuchen Sie die Anzahl Nullstellen

in radialer Richtung.

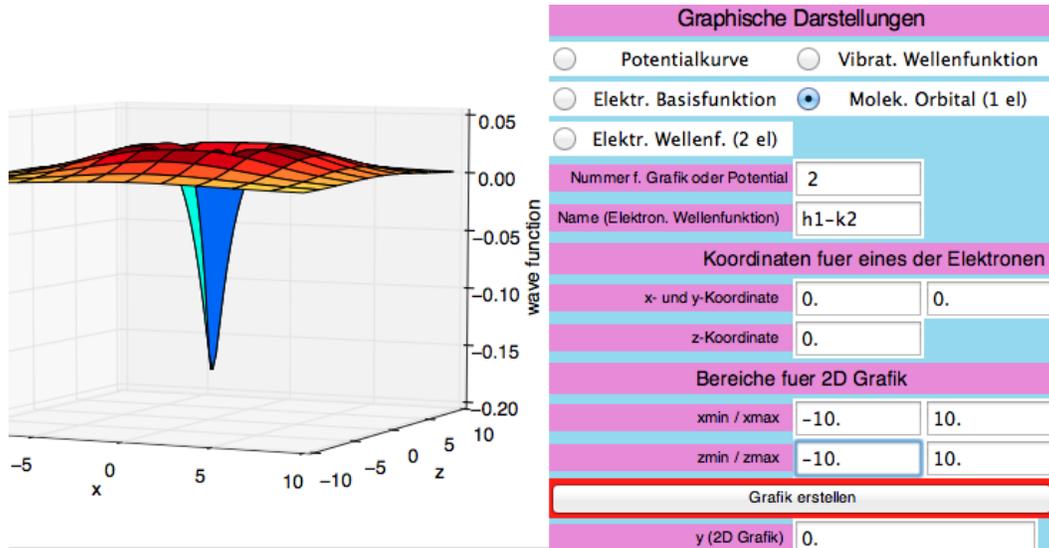


Abbildung 21: Grafik-Beispiel einer Wellenfunktion (2s H-Atom)

Der wesentliche Teil  $x^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)}$  einer primitiven Basisfunktion enthält 4 Parameter. Der Exponent  $\alpha$  ist am einfachsten zu verstehen, bei Vergrößerung fällt die Funktion immer steiler gegen aussen ab. Die Wahl von  $i$ ,  $j$  und  $k$  beeinflusst den Typ der Funktion. Bis jetzt hatten wir es nur mit s-Funktionen ( $i = j = k = 0$ ) zu tun, jetzt gehen wir zu den p-Funktionen. Die atomare Schrödingergleichung ist symmetrisch bezüglich Spiegelungen an den drei Koordinatenebenen, deshalb kann man sich auch bei der Lösung auf Wellenfunktionen beschränken, die ein wohldefiniertes Spiegelungsverhalten zeigen. In der Eingabemaske kann man unter Symmetrie x (yz-Ebene) eingeben, ob sich das Vorzeichen der Wellenfunktion bei der entsprechenden Spiegelung ändert ( $-1$ ) oder nicht ( $1$ ). Unter b-h1-p1 ist als Beispiel eine  $p_x$ -Basis vorbereitet, d.h. die Symmetrieachse der typischen Hantel liegt auf der x-Achse ( $i = 1, j = k = 0$ ). In Figur 22 erkennt man deutlich das verschiedene Vorzeichen der beiden Hantel-Teile (Hauptpeaks) und dazu überlagert das Verhalten des 3p Radialteils.

**Aufgabe 4)** Gegeben sind die beiden primitiven Basisfunktionen (ohne Normierungsfaktoren)  $\varphi_1 = e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)}$  und  $\varphi_2 = x e^{-\beta(x^2+y^2+z^2)}$ . Berechnen Sie

(formal) folgendes Matrixelement:  $\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1^2 dx dy dz$ . Was folgt daraus für den Normierungsfaktor von  $\varphi_1$ . Berechnen Sie entsprechend  $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$  und  $\langle \varphi_1 | \frac{d^2}{dx^2} \varphi_1 \rangle$ . Tipp: Faktorisieren Sie jeweils den Integranden und verwenden Sie  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-cx^2} = \sqrt{\pi/(2c)}$ .

Resultate:  $\left(\frac{\pi}{2a}\right)^{3/2}$ , Null (Orthogonalität),  $-\left(\frac{\pi}{2}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{a}}$

**Aufgabe 5)** Untersuchen Sie zu den Symmetrien  $p_x$  und  $p_z$  (Basisdatei ändern) jeweils die Wellenfunktionen zu den tiefsten Eigenwerten. Kontrollieren Sie auch die Energie-Eigenwerte (im Rahmen unserer Theorie nur von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängig). Warum ist  $p_y$  beim vorliegenden Programm nicht so günstig ?

Am Beispiel der s-Basis soll jetzt noch gezeigt werden, wie man für be-

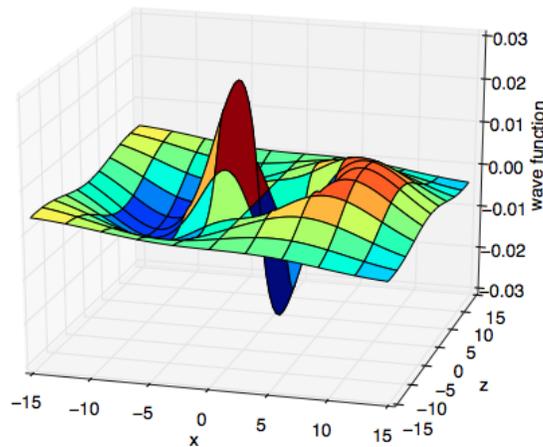


Abbildung 22: Grafik-Beispiel einer p-Wellenfunktion (3p H-Atom)

stimmte Zustände mehrere primitive Basisfunktionen zu einer Kontraktion zusammenfassen kann. Wir verwenden die Basis b-h1-k2 (siehe oben) und schauen die Wellenfunktion zum 1s-Zustand an. Die Koeffizienten der 3. bis 7. primitiven Funktion sind betragsmässig am grössten. Deshalb packen wir die Linearkombination dieser 5 Beiträge zu einer Kontraktion zusammen, welche das 1s-Orbital schon recht gut beschreibt (siehe b-h1-k3). Die Basis

wird damit insgesamt kleiner, allerdings ist sie jetzt nur noch zu Berechnung des Grundzustandes geeignet. Die Koeffizienten des 1s-Zustandes sind dann neu:

[-1.00023529e+00, -7.17964466e-04, -5.55033306e-03, 6.75647157e-03, -1.48887446e-02, 1.65730246e-02, -1.13635648e-02, 3.56555140e-03].

Die übrigen Basisfunktionen tragen kaum mehr etwas zum tiefsten Zustand bei. Mit dieser Technik der Zusammenfassung zu Kontraktionen lässt sich also ein bestimmtes Orbital in einer festen Kombination vordefinieren. Meist wird dieses Vorgehen erst bei komplizierteren Molekülen sinnvoll.

**Freiwillige Aufgabe 6)** Erstellen Sie eine Basis, welche das  $2p_x$ -Orbital als feste Kontraktion enthält.

### 7.3 Berechnungen am $H_2^+$ Molekül-Ion

Mit der Rechenmethode des Einelektronenproblems lässt sich auch das einfachste Molekül-Ion  $H_2^+$  behandeln. Wir haben also zwei Kerne (Protonen) in einem bestimmten Abstand, welche durch das eine Elektron zusammen gehalten werden. Dieses System ist gegenüber dem Grenzfall  $H(1s) + H^+$  nur relativ schwach gebunden, trotzdem hat das Ion in der Astrophysik bzw. der Chemie interstellarer Gaswolken eine grosse Bedeutung.

Aus Symmetriegründen ist es zweckmässig die beiden Protonen auf der z-Achse und symmetrisch bezüglich des Nullpunktes zu positionieren. Für eine Testrechnung können wir wieder die s-Basis (b-h1-k2) zum H-Atom verwenden. Die elektronische Energie hängt nun auch noch vom Abstand der beiden Kerne ab und wir haben zusätzliche Bewegungsfreiheitsgrade. Der Kernabstand ist nicht fix, sondern es kommt zu einer Schwingungsbewegung (Vibration). Die Elektronenbewegung ist allerdings viel schneller als die Vibration, die Elektronwolke passt sich praktisch sofort an den aktuellen Kernabstand an. Es macht also Sinn für eine Reihe von Abständen die elektronische Energie zu berechnen. Um die Bindungsenergie beurteilen zu können addieren wir noch die potentielle Energie der Kernabstossung. Stellt man diese Energiesumme als Funktion des Kernabstandes dar, so spricht man von einer Potentialkurve. In Figur 23 erkennt man, dass die Potentialkurve für grosse Abstände gegen die Energie von  $H(1s) + H^+$  strebt ( $-13.6\text{eV}$ ). Bei einem Abstand von ca. 2.0 a.u. ( $1.06\text{\AA}$ , d.h. Angström) ist ein Minimum zu sehen. Es ist also zu erwarten, dass Molekül-Ion (in seinem elektronischen Grundzustand) um diesen Gleichgewichtsabstand vibriert. Auf das Thema Vibration

kommen wir im Kapitel 11 zurück.

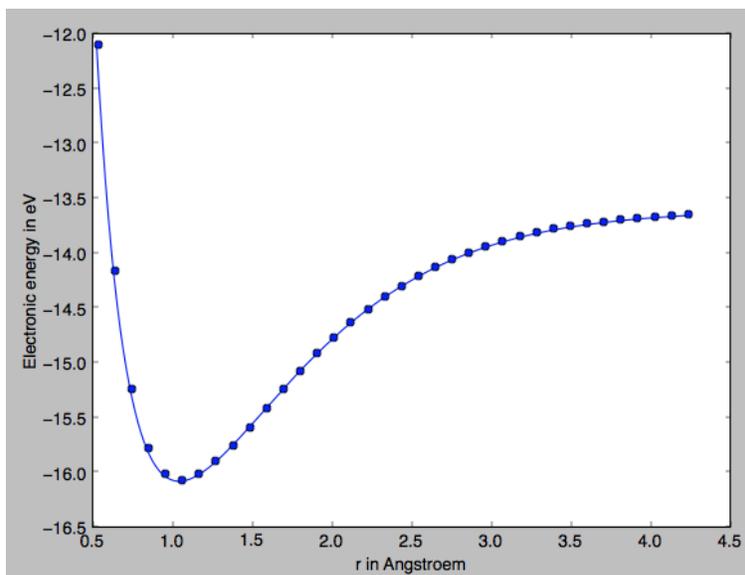


Abbildung 23: Berechnete Potentialkurve zu  $\text{H}_2^+(\text{}^2\Sigma_g^+)$

Der elektronische Grundzustand von  $\text{H}_2^+$  trägt die Symmetriebezeichnung  $\text{}^2\Sigma_g^+$ . Genauere Erklärungen dazu folgen später, vorerst nur soviel:  $\Sigma$  heisst, die elektronische Drehimpulskomponente in Achsenrichtung ist Null (rotationssymmetrische Wellenfunktion bezüglich der Achse). Das g (gerade) bezeichnet das Spiegelungsverhalten der Wellenfunktion bezüglich des Mittelpunktes zwischen den beiden Kernen. In Figur 24 ist die elektronische Wellenfunktion zum Grundzustand von  $\text{H}_2^+(\text{}^2\Sigma_g^+)$  dargestellt.

**Aufgabe 5)** Rechnen Sie (mit der Basis b-h1-k2) eine Potentialkurve zu  $\text{H}_2^+$  und stellen Sie diese graphisch dar (siehe Potentialkurve im Menu bei den graphischen Darstellungen). Untersuchen Sie auch sehr kleine und sehr grosse Kernabstände. Die verwendete Basis ist noch nicht ganz optimal. Vergrössern Sie die Basis und versuchen in der Gegend des Minimums auf eine Energie von etwa  $-16.2\text{eV}$  zu kommen. Beachten Sie (in der Terminalausgabe), dass es auch mindestens einen angeregten (gebundenen) Zustand gibt. Bestimmen Sie sein Verhalten für grosse Kernabstände. Stellen Sie die elektronische Wellenfunktion für die tiefsten beiden  $\Sigma$ -Zustände graphisch dar und beachten

Sie den Unterschied zwischen den Symmetrie g (gerade) und u (ungerade).

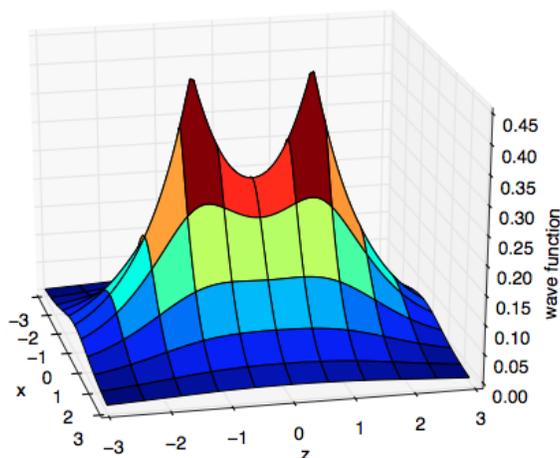


Abbildung 24: Elektronische Wellenfunktion zum Grundzustand von  $\text{H}_2^+ (^2\Sigma_g^+)$ . Das Elektron ist mit gleicher Wahrscheinlichkeit bei beiden Kernen. Die Ladungsverteilung zwischen den Kernen ist verantwortlich für die (chemische) Bindung.

## 8 Wellenfunktion für zwei Elektronen

### 8.1 Spin, Slaterdeterminanten

Hat man mehr als ein Elektron, so wird der Ansatz zur Lösung der (elektronischen) Schrödingergleichung etwas komplizierter. Wir beschränken uns auf zwei Elektronen, dabei lassen sich bereits die wichtigsten Prinzipien und ihre Auswirkungen studieren. In diesem Kapitel werden die dazu nötigen theoretischen Konzepte eingeführt und erklärt. Die erste Änderung betrifft die Anzahl Koordinaten, die gesuchte Wellenfunktion hängt von den Positionen ( $\vec{r}_1$  und  $\vec{r}_2$ ) beider Elektronen ab. Nun sind die beiden Elektronen nicht unterscheidbar, die Wellenfunktion muss also ein wohldefiniertes Symmetrieverhalten bei Teilchenaustausch zeigen. Zweitens wird jetzt auch der sogenannte Spin des Elektrons wichtig, den man sich als eine Art Eigendrehimpuls vorstellen kann. Der Spin ist ebenfalls eine quantisierte Größe und

hat für Elektronen, Protonen und Neutronen den Wert 0.5 (in Einheiten von  $\hbar$ ). Die Komponente bezüglich einer Achse kann dabei die Werte  $+0.5$  (Symbol  $\alpha$ ) und  $-0.5$  (Symbol  $\beta$ ) annehmen. Diese ausgezeichnete Achse wird bei uns immer die  $z$ -Achse sein. Die Wellenfunktion des Zweielektronenpro-

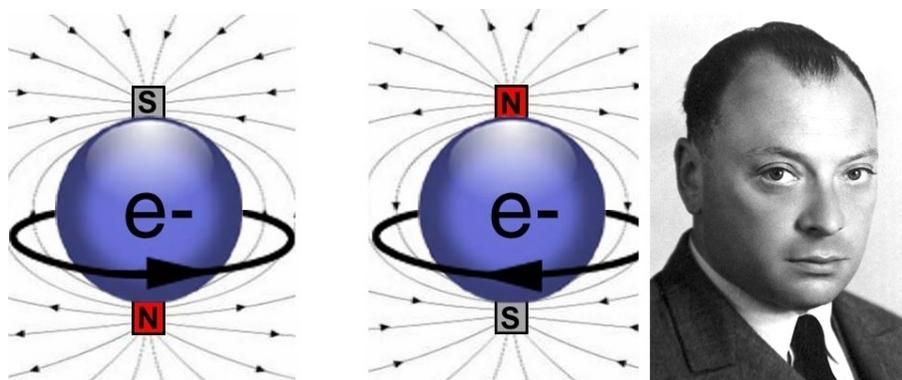


Abbildung 25: Klassische Veranschaulichung des Elektronenspins: Die Elektronen werden zu 'kleinen' Magneten. Wolfgang Pauli im Jahre 1945

blems enthält auch einen Spinteil, wobei die beiden Spins entweder zum Gesamtspin 0 (Singulett) oder zum Gesamtspin 1 (Triplet) koppeln können. Beim Triplet-Zustand hat die Spin-Komponente bezüglich einer Achse drei mögliche Werte ( $-1$ ,  $0$  und  $+1$ ), was zu einer Dreifach-Aufspaltung gewisser Spektrallinien im Magnetfeld führt (Namenserklärung).

Alle Teilchen mit halbzahligem Spin nennt man Fermionen, alle Teilchen mit ganzzahligem Spin heißen Bosonen. Nach Wolfgang Pauli müssen alle Wellenfunktionen, welche Fermionen beschreiben einen Vorzeichenwechsel bei Teilchenaustausch zeigen. (Bei Bosonen, zum Beispiel Pionen, gäbe es entsprechend keinen Vorzeichenwechsel.) Eine Begründung dieser tiefgründigen Erkenntnisse ist in unserem Rahmen nicht möglich. Die drastischen Auswirkungen dieser Prinzipien können wir aber gut verstehen.

Die einfachsten Ansätze für den Spin-Teil einer Zweielektronen-Wellenfunktion lauten:  $\alpha(1)\alpha(2)$  und  $\beta(1)\beta(2)$ . Die  $z$ -Komponenten beider Teilchen haben das gleiche Vorzeichen und der Gesamtspin muss 1 sein. Daraus schliessen wir, dass eine Spin-Wellenfunktion, welche bei Teilchenaustausch das Vorzeichen nicht wechselt, einen Triplet-Zustand (d.h. Gesamtspin 1) beschreibt. Es gibt noch eine dritte Triplet-Funktion  $\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$ ,

damit haben wir alle drei Möglichkeiten für die z-Komponente des Gesamtspins  $M_S$  (1, -1, 0). Nach dem Pauli-Prinzip sind für eine Komponente der Gesamtwellenfunktion im Triplettfall folgenden Formen möglich:

$$\Phi_{jk}^{11}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = [\phi_j(\vec{r}_1)\phi_k(\vec{r}_2) - \phi_k(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2)] \cdot \alpha(1)\alpha(2) \quad (30)$$

$$\Phi_{jk}^{1-1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = [\phi_j(\vec{r}_1)\phi_k(\vec{r}_2) - \phi_k(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2)] \cdot \beta(1)\beta(2) \quad (31)$$

$$\Phi_{jk}^{10}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = [\phi_j(\vec{r}_1)\phi_k(\vec{r}_2) - \phi_k(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]. \quad (32)$$

Wir haben in (30,31,32) also je einen symmetrischen Spin-Teil und einen antisymmetrischen Ortsteil. Dies bedeutet, dass bei Triplettzuständen wegen  $[\phi_j(\vec{r}_1)\phi_k(\vec{r}_2) - \phi_k(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2)] = 0$  nicht beide Elektronen im selben (räumlichen) Orbital sein können. Insbesondere kann also beim Heliumatom der Grundzustand kein Triplett sein, da sich nicht beide Elektronen im tiefsten Orbital aufhalten können.

Im einfacheren Singulettfall gibt es nur eine Möglichkeit, da  $M_S = 0$  sein muss (Spin-Teil antisymmetrisch, Ortsteil symmetrisch):

$$\Phi_{jk}^{00}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = [\phi_j(\vec{r}_1)\phi_k(\vec{r}_2) + \phi_k(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \quad (33)$$

Beim anti-symmetrischen Ortsteil können sich nicht beide Elektronen am selben Ort ( $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ ) befinden, da dann  $[\phi_j(\vec{r}_1)\phi_k(\vec{r}_2) - \phi_k(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2)] = 0$  würde, die Elektronen weichen sich also aus. Dies führt wegen der dadurch schwächeren Elektron-Elektron-Abstossung zu einer tieferen Energie. Bei gleicher Raumbesetzung ist also normalerweise der Triplett energetisch tiefer als der Singulett. In diesem Sinn haben die Prinzipien von Spin und Austausch-Symmetrie dramatische Auswirkungen auf die Energieniveaus von Atomen und Molekülen, obwohl die Spins nur eine (sehr geringe) magnetische Wechselwirkung zeigen. Der Effekt der sogenannten Austauschwechselwirkung ist ein rein quantentheoretisches Phänomen und hat kein klassisches Analogon.

Die symmetriegerechten Kombinationen von Orbitalen ( $\phi_i$ ) zu Mehrteilchenwellenfunktionen nennt man auch **Slaterdeterminanten** oder **Konfigurationen**.

## 8.2 Schrödingergleichung und Bezeichnung von Zuständen beim Heliumatom

Das zweite Elektron führt zu zusätzlichen Termen in der Schrödingergleichung (atomare Einheiten):

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (34)$$

wobei der Laplaceoperator  $\nabla_i^2$  nur auf die Koordinaten  $\vec{r}_i$  wirkt. Der letzte Term in der eckigen Klammer beschreibt das Potential der Elektron-Elektron-Abstossung und  $Z$  ist die Kernladungszahl. Wegen der komplizierten geometrischen Abhängigkeit des Abstossungsterms ist der Rechenaufwand für Mehrelektronensysteme deutlich grösser als für Einelektronenprobleme. Beim Aufbau der Hamiltonmatrix müssen sechsfache Integrale ausgewertet werden (Zweiteilchenintegrale  $\int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_1)\phi_k(\vec{r}_2)\phi_l(\vec{r}_2) |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1}$ ).

Im letzten Unterkapitel wurde die Kopplung der beiden Elektronenspins zu eines Gesamtspin (Singulett oder Triplett) besprochen. Wie beim H-Atom besitzen die Elektronen je auch einen 'Bahndrehimpuls'. Eine entsprechende Kopplung führt zu einem (ebenfalls quantisierten) Drehimpuls  $L$  mit Achsenkomponente (meist  $z$ )  $M_L$ . Folgende ganzzahlige  $L$ -Werte sind möglich: 0 (Bezeichnung S), 1 (Bezeichnung P), 2 (D), 3 (F), ..... Die  $z$ -Komponente  $M_L$  kann alle  $(2L + 1)$  ganzzahligen Werte zwischen  $-L$  und  $+L$  annehmen. Genau genommen koppeln  $S$  und  $L$  noch zu einem Gesamtdrehimpuls  $J$ , diese Feinheit lassen wir aber im Moment ausser acht, da sie sehr wenig Einfluss auf die Energie hat. Wir beschränken uns also auf die Zustandsbezeichnungen der Form  $^{2S+1}L$ . Zum Beispiel bedeutet  $^3P$ : Triplett ( $S = 1$ ) und  $L = 1$ . Etwas verwirrend ist, dass  $S$  die Spinquantenzahl bezeichnet, hingegen S den Drehimpuls  $L = 0$  abkürzt. Wie immer beziehen sich alle Drehimpulsquantenzahlen auf die Einheit  $\hbar$ .

## 9 Berechnungen für das Heliumatom

### 9.1 Vorgehen

Jetzt gehen wir an die konkreten, numerischen Berechnungen zum Heliumatom. Üblicherweise legt man dem Ansatz für die Wellenfunktion (orthonormierte) Ein-Elektronenfunktionen  $\phi_m(x, y, z)$  zu Grunde. Diese kann man am

einfachsten gewinnen, in dem man die Einteilchen-Hamiltonmatrix aufstellt und diagonalisiert, genau wie im Fall des H-Atoms (ausser dass die Kernladung verdoppelt wird). Gemäss den Gleichungen(30 bis 33) werden daraus Slaterdeterminanten  $\Phi_{jk}^{SM_S}$  konstruiert. Die Zweiteilchenwellenfunktion wird dann als Linearkombination von Slaterdeterminaten geschrieben:

$$\Psi^{SM_S}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{jk} w_{jk} \Phi_{jk}^{SM_S}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (35)$$

Elektronische Rechnung		
Anzahl Elektronen	<input type="radio"/> One	<input checked="" type="radio"/> Two
Anzahl Kerne	<input checked="" type="radio"/> One	<input type="radio"/> Two
Ladung Kern 1 (1, 2, ...)	<input type="text" value="2"/>	
Symmetrie z (1 oder -1)	<input type="text" value="1"/>	
Symm. x, y (1 oder -1)	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="1"/>
Anzahl Kernabstaende	<input type="text" value="1"/>	
Kernabstand a.u. (Min. Max.)	<input type="text" value="1.4"/>	<input type="text" value="1.5"/>
Spin (0. , 0.5 oder 1.)	<input type="text" value="0."/>	
Basis	<input type="text" value="b-he-k2"/>	
Name Ausgabe	<input type="text" value="he-k2"/>	
Ref.-Energie in a.u.	<input type="text" value="0.000"/>	
2P-In: 1(py), 2(read), 3(for)	<input type="text" value="3"/>	
Schreibparameter	<input type="text" value="1"/>	

Abbildung 26: Eingabebeispiel für eine Berechnung am Heliumatom.

## 9.2 Beispiele und Aufgaben, Spektrum

In einer ersten Serie von Rechnungen beschränken wir uns auf Zustände bei denen sich eines der beiden Elektronen im  $1s$  Orbital befindet. In diesem Fall richtet sich der Drehimpuls  $L$  und auch das räumliche Spiegelungsverhalten der Wellenfunktion ganz nach dem 'anderen' Elektron. Wir versuchen zuerst den Grundzustand des Heliumatoms mit einer kleinen Basis zu berechnen, welche nur s-Funktionen enthält.

**Aufgabe 1)** Verwenden Sie die Basis b-he-k1 zur Berechnung von totalsymmetrischen Wellenfunktionen. Die Eingabeparameter sind gemäss Figur 26 einzustellen. Die Basis enthält 18 s-Funktionen und ist vergleichbar mit einer Basis zur Berechnung des Grundzustandes des H-Atoms.

Das Resultat dieser ersten Testrechnung ist relativ enttäuschend:  $-2.8789$ a.u. bzw.  $-78.34$ eV verglichen mit dem experimentellen Wert  $-79.005$ eV. Immerhin ist der Wert schon mal deutlich besser als die Berechnung mit dem Bohr'schen Atommodell (siehe Figur 12). Nun gehen wir zu einer grösseren Basis b-he-k2 über, die auch p- und einige d-Funktionen enthält:

**Aufgabe 2)** Berechnen Sie mit der Basis b-he-k2 die tiefsten Singulett- und Tripletenergien für das Heliumatom. Untersuchen Sie neben den S-Zuständen  $^1S$  und  $^3S$  auch P-Zustände ( $^1P$  und  $^3P$ ). Die Wartezeiten werden jetzt schon unangenehm lang, so dass es sich fast lohnt Kaffee zu trinken so lange der Computer rechnet. Fast die ganze Rechenzeit wird für die Berechnung und Transformation der Zweiteilchenintegrale gebraucht. Bei mehreren Läufen mit der gleichen Basis lohnt es sich also diese Integrale abzuspeichern. Für ungeduldige Benutzer wird die entsprechenden Datei mitgeliefert. Falls ein Fortran-Compiler installiert wurde, kann die CPU-Zeit stark verkürzt werden in dem man die Option 3 unter '2P-In' wählt. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zu Aufgabe 2) zusammengestellt.

Tabelle 1: Resultate zu Aufgabe 2), alle Energien in eV, alle Differenzen relativ zum Grundzustand.

Gerechnete Energie	Differenz	Zustand	Exp. Differenz
-78.952	0.000	Sing $1s1s$	0.000
-58.387	20.565	Sing $1s2s$	20.616
-59.187	19.765	Trip $1s2s$	19.820
-56.278	22.674	Trip $1s3s$	22.719
-57.762	21.190	Sing $1s2p$	21.218
-55.913	23.039	Sing $1s3p$	23.087
-58.023	20.929	Trip $1s2p$	20.964
-55.996	22.956	Trip $1s3p$	23.007

Mit der Basis aus Aufgabe 2) sind die Resultate deutlich besser geworden.

Der Fehler der Grundzustandsenergie beträgt noch etwa 0.07%, die Fehler der Anregungsenergien sind von der Grössenordnung einiger Hundertstel eV. Diese Genauigkeit reicht noch nicht für die Berechnung präziser Spektren. Man sieht aber zum Beispiel die oben erwähnte wichtige Eigenschaft, dass bei gleicher Raumbesetzung der Triplett-Zustand tiefer liegt. Beachten Sie auch, wie die Anzahl Konfigurationen in der Reihenentwicklung (35) mit der Grösse der Basis wächst. (Man redet auf von 'Configuration Interaction' = CI.) Bei der Rechnung zum Grundzustand in Aufgabe 2) waren es zum Beispiel mehr als 300 Konfigurationen. Im vorliegenden Programm werden jeweils (fast) alle Konfigurationen ('Full CI') gebildet, die die gewünschten Eigenschaften bezüglich Spin und Raumsymmetrie aufweisen. Dabei können auch Orbitalkombinationen zur Wellenfunktion beitragen, welche einzeln nicht das gewünschte Symmetrieverhalten haben. (Aus numerischen Gründen werden bei grösseren Basen jeweils die energetisch höchsten Orbitale weggelassen.)

**Aufgabe 3)** Vergleichen Sie die Koeffizienten  $w_{jk}$  (35) folgender Beiträge zur Grundzustandswellenfunktion:  $(s_1, s_1)$  und  $(p_1, p_1)$ . Dabei sind mit  $s_1$  und  $p_1$  die energetisch tiefsten  $s$ - bzw.  $p$ -Orbitale gemeint.

Antwort zu Aufgabe 3):  $-0.9616$  und  $0.01618$ , d.h. die  $(p, p)$ -Beiträge sind durchaus nicht vernachlässigbar und kommen natürlich dreifach vor (Richtungen  $x, y, z$ ).

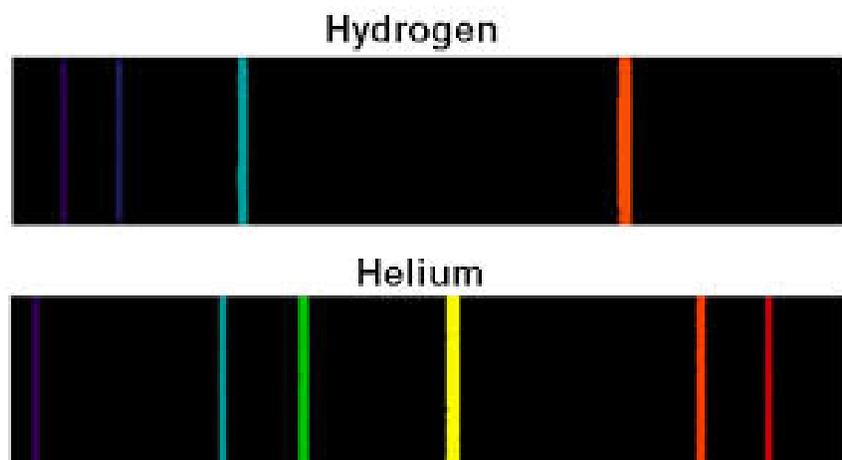


Abbildung 27: Spektren von He und H im sichtbaren Wellenlängenbereich.

**Aufgabe 4)** Die Wellenlänge der Spektrallinie für den Übergang  ${}^3S(1s, 3s) \rightarrow {}^3P(1s, 2p)$  soll mit den gerechneten und den experimentellen Energien aus Tabelle 1 bestimmt werden.

Resultate zu Aufgabe 4): Experimentelle Wellenlänge  $\lambda = 706.5\text{nm}$ , gerechnete Wellenlänge  $\lambda = 711\text{nm}$ . Diese (rote) Linie ist in Figur 27 ganz rechts im Helium-Spektrum zu sehen. Man sieht, die Ungenauigkeit der Rechnung in Aufgabe 4) entspricht etwa der Fehlergrößenordnung eines typischen (sorgfältig durchgeführten) Schulexperimentes. Experimentelle Werte findet man zum Beispiel in Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data, J. E. Sansonettia and W. C. Martin, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 2005, wo Wellenlängen mit der Genauigkeit  $0.00001\text{nm}$  angegeben sind!

### 9.3 Wellenfunktionsgrafiken

Eine graphische Darstellung einer Wellenfunktion, welche von zwei Elektronenpositionen abhängt ist schwierig. Im zugehörigen Programm ist aber folgende Möglichkeit eingebaut: Man kann im Bedienungsmenu (Figur 28) die Position des einen Elektrons angeben, worauf die Wellenfunktionsabhängigkeit von den Koordinaten des anderen Elektrons gezeichnet wird. Ausserdem lässt sich auch die  $y$ -Koordinate der Schnittebene (parallel zur  $xy$ -Ebene) festlegen. Damit lässt sich die bekannte Antisymmetrie des Raumteils der Triplet-Wellenfunktion veranschaulichen: In Figur 29 ist links die Triplet- und rechts die Singulett-Wellenfunktion gezeichnet, wobei die Koordinaten eines der beiden Elektronen dem Koordinatennullpunkt entsprechen. Im Singulett-Fall (symmetrischer Raumteil bezüglich Teilchenaustausch) kann sich das 'zweite' Elektron mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Nähe des 'ersten' Elektrons aufhalten und es kommt zu einer stärkeren Elektron-Elektron-Abstossung. Im Triplet-Fall (antisymmetrischer Raumteil bezüglich Teilchenaustausch) ergibt sich eine Nullstelle der Wellenfunktion, wenn beide Elektronen am selben Ort sind. Dadurch wird das 'zweite' Elektron in der Grafik nach aussen gedrückt, wodurch sich die Abstossung der Elektronen reduziert und der Tripletzustand die tiefere Energie besitzt. Eine ähnliche Darstellung ist in Figur 30 zu sehen: Bei der  ${}^3P(1s2p_x)$  Wellenfunktion ist ein Elektron im Punkt  $P_o(0.4 / 0 / 0.5)$  angebracht. In diesem Punkt haben beide Orbitale einen mittleren Betrag. Die graphische Darstellung zeigt also eine Mischung der beiden Orbitale. Das 'andere' Elektron kann sich nicht an

Elektr. Wellenf. (2 el)	
Nummer f. Grafik oder Potential	2
Name (Elektron. Wellenfunktion)	he-k2
Koordinaten fuer eines der Elektronen	
x- und y-Koordinate	0. 0.
z-Koordinate	0.
Bereiche fuer 2D Grafik	
xmin / xmax	-3. 3.
zmin / zmax	-3. 3.
<b>Grafik erstellen</b>	
y (2D Grafik)	0.

Abbildung 28: Menu für die graphische Darstellung von Zwei-Elektronen-Wellenfunktionen.

der selben Stelle aufhalten und das Symmetrieverhalten bezüglich Spiegelung an der  $yz$ -Ebene ist gestört. Hingegen ist die Spiegelungssymmetrie im Bezug auf die  $xy$ -Ebene noch in Takt. Die erzwungene Nullstelle in  $P_o$  führt also zu einem zweiten Nulldurchgang bei  $(0.4 / 0 / -0.5)$ .

**Aufgabe 5)** Machen Sie sich mit der beschriebenen Technik der graphischen Darstellung von Zweielektronenwellenfunktionen vertraut. Untersuchen Sie damit einige interessante angeregte Zustände. Verändern Sie auch die  $y$ -Koordinate des graphischen Schnittes.

## 9.4 Rechnungen mit grösseren Basen

Wir versuchen nun mit vergrößerten Basen die angeregten Heliumzustände noch etwas genauer zu berechnen.

**Aufgabe 6)** Berechnen Sie mit der Basis b-he-k3 die Singulett- und Triplettzustände der Konfiguration  $1sn.s$ . In der Basis b-he-k4 sind noch etwas mehr  $p$ - und  $d$ -Basisfunktionen zugefügt. Die  $d$ -Funktionen mit den Exponenten (101) und (011) sind allerdings weggelassen, so dass man bei den

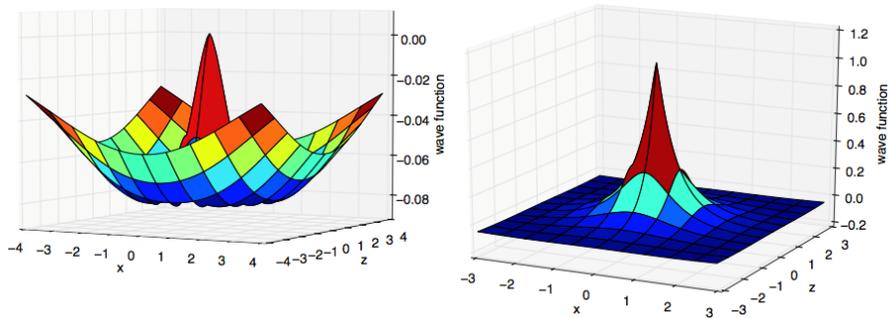


Abbildung 29: Vergleich von Triplett- und Singulett-Wellenfunktionen ( $1s2s$ ). Eines der beiden Elektronen ist im Nullpunkt des Koordinatensystems positioniert.

D-Zuständen die richtige Raumsymmetrie wählen muss. Bestimmen Sie damit einige Energien der Konfigurationen  $^1P$ ,  $^3P$ ,  $^1D$ ,  $^3D$ . (Die Zweiteilchenintegrale sind vorhanden.) Man sieht beim Vergleich mit Tabelle 2, dass

sich die Resultate mit der grösseren Basis verbessert haben. Die Abweichungen der Anregungsenergien von den experimentellen Werten sind von der Grössenordnung einiger Hundertstel eV, was verglichen mit den Gesamtenergien klein wirkt. Leider kommt es bei den Spektren aber auf die Differenzen zwischen verschiedenen Zuständen an, so dass die daraus folgenden Wellenlängen immer noch nicht sehr genau sind. In der Tabelle 3 sind die wichtigsten Übergänge im sichtbaren Spektralbereich aufgelistet.

**Aufgabe 7)** Berechnen Sie aus den (gerechneten) Energien in Tabelle 2 die Wellenlängen der Spektrallinien aus Tabelle 2. Studieren Sie die Art der vorkommenden Übergänge, wobei Sie auf den Gesamtspin (Singulett, Triplett) und auf den Gesamtdrehimpuls (S, P, D, ...) achten müssen.

Auf die in Aufgabe 7) angeschnittenen Fragestellungen kommen wir im Kapitel 12 wieder zurück. Insbesondere werden wir in diesem Zusammenhang dann auch das Problem der Intensität von Spektrallinien anpacken müssen. Eine weitere ungeklärte Frage betrifft die Lebensdauer angeregter Zustände.

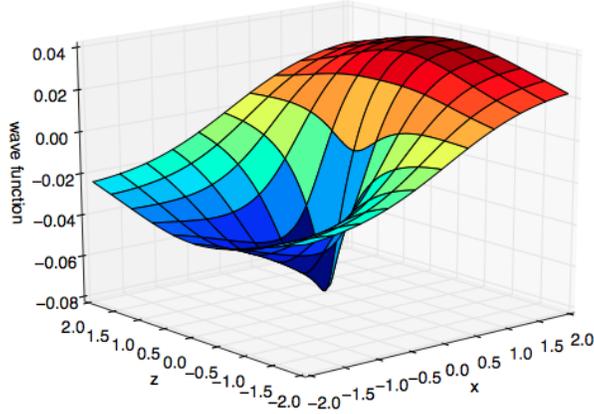


Abbildung 30: Wellenfunktion  $\text{He}(1s2p_x)$ . Eines der beiden Elektronen ist im Punkt  $(0.4 / 0 / 0.5)$  positioniert.

## 10 Das Wasserstoffmolekül

Das Wasserstoffmolekül  $\text{H}_2$  stellt den einfachsten Fall einer (kovalenten) chemischen Bindung dar. Es ist klar, dass die Elektronendichte zwischen den beiden Protonen für den Zusammenhalt der beiden Atome verantwortlich ist. In diesem Kapitel soll es um die quantentheoretische Berechnung der Wellenfunktion und der zugehörigen Energie gehen. Wie schon im Abschnitt 7.3 ist es sinnvoll die Summe der elektronischen Energie und der potentiellen Energie der Kernabstossung als Funktion des Kernabstandes  $R$  darzustellen (Potentialkurve). Der Ansatz und die Rechentechnik sind sehr ähnlich wie beim Heliumatom, die beiden Elektronenspins können zum Beispiel ebenfalls zu Singulett oder Triplett koppeln. Allerdings muss der Hamiltonoperator gemäss 34 noch leicht erweitert werden, da die Elektronen von beiden Kernen an den Positionen  $\vec{R}_1$  und  $\vec{R}_2$  angezogen werden:

$$\left[ \frac{-1}{2} \nabla_1^2 + \frac{-1}{2} \nabla_2^2 - \sum_{i,k=1}^2 \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (36)$$

Zuerst wenden wir uns dem elektronischen Grundzustand zu. Für eine erste Testrechnung verwenden wir die Minimal-Basis b-h2-k1, welche natürlich

Tabelle 2: Resultate zu Aufgabe 6 (Helium-Atom), alle Energien in eV, alle Differenzen relativ zum Grundzustand, Grundzustandsenergie  $-2.90239\text{a.u.} = -78.978\text{eV}$ .

Gerechnete Anregungsenergie	Zustand	Experimentelle Anregungsenergie
20.586	Sing $1s2s$	20.616
19.788	Trip $1s2s$	19.820
22.687	Trip $1s3s$	22.719
21.226	Sing $1s2p$	21.218
23.069	Sing $1s3p$	23.087
20.960	Trip $1s2p$	20.964
22.985	Trip $1s3p$	23.007
23.674	Trip $1s4s$	23.594
23.0437	Trip $1s3d$	23.0737
23.8068	Trip $1s4d$	23.7362
23.0442	Sing $1s3d$	23.0741
23.8072	Sing $1s4d$	23.7364

auf beiden Kernen zentriert werden muss.

**Aufgabe 1)** Berechnen Sie mit der Basis b-h2-k1 eine Potentialkurve für den Grundzustand  $^1\Sigma_g^+$  des  $\text{H}_2$ -Moleküls. Wählen Sie als Referenzenergie  $-1.0\text{a.u.}$  (zwei getrennte H-Atome im Grundzustand).

Die Tiefe des Potentialtopfes für den  $\text{H}_2$  wurde sehr genau gemessen und beträgt etwa  $4.748\text{eV}$ . Im Verlauf der 1970er und 1980er Jahre wurde die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie immer besser ( $< 10^{-4}\text{eV}$ ). Auf der theoretischen Seite sind für beste Genauigkeit noch einige kleine Zusatzeffekte zu berücksichtigen, auf die wir hier nicht eingehen können (adiabatische und relativistische Korrektur). Mit der sehr kleinen Basis aus Aufgabe 1) ergibt sich eine Topftiefe von etwa  $-4.2\text{eV}$ . Dieses Ergebnis müssen wir noch verbessern.

**Aufgabe 2)** Wiederholen Sie die Berechnung der Grundzustandskurve mit der Basis b-h2-k2 und stellen Sie die Potentialkurve graphisch dar. Beachten Sie die Skalierung der Abstandsachse (Angström  $\text{\AA}$ , statt a.u.).

Tabelle 3: Die wichtigsten Übergänge im sichtbaren Spektralbereich für das Helium-Atom.

Höherer Zustand	Tieferer Zustand	Wellenlänge (nm)
$^3D (1s4d)$	$^3P (1s2p)$	447.15
$^3S (1s4s)$	$^3P (1s2p)$	471.31
$^1D (1s4d)$	$^1P (1s2p)$	492.19
$^1P (1s3p)$	$^1S (1s2s)$	501.57
$^3D (1s3d)$	$^3P (1s2p)$	587.56
$^1D (1s3d)$	$^1P (1s2p)$	667.82
$^3S (1s3s)$	$^3P (1s2p)$	706.52

Die Grafik aus Aufgabe 2) findet man in Figur 31, die Topftiefe beträgt 4.69eV und der Gleichgewichtsabstand 0.74Å (experimenteller Wert 0.7413Å). Diese Potentialkurve werden wir im nächsten Kapitel brauchen um die Schrödingergleichung der Vibration zu lösen. Im Moment bleiben wir aber noch bei den elektronischen Zuständen und untersuchen noch die Potentialkurve eines angeregten Zustandes. Der nächste Kandidat trägt die Bezeichnung  $^1\Sigma_u^+$ , wobei g (gerade) oder u (ungerade) das Verhalten bei Punkt-Spiegelung am Mittelpunkt zwischen den beiden Kernen bezeichnet. Der Zusatz + oder - charakterisiert das Verhalten der Wellenfunktion bei Spiegelung an einer Ebene, welche beide Kerne enthält. Die Buchstaben  $\Sigma$  ( $|\Lambda| = 0$ ),  $\Pi$  ( $|\Lambda| = 1$ ),  $\Delta$  (2),  $\Phi$  (3), ... kürzen die Gesamtbahndrehimpuls-Komponente  $\Lambda$  in Richtung der Achse ab. Schliesslich wird der Gesamtspin wie beim Helium-Atom bezeichnet (1 Singulett, 3 Triplett).

Unser Programm unterscheidet die Symmetrien (+, -) und (g, u) nicht, deshalb haben wir den tiefsten Zustand des Typs  $^1\Sigma_u^+$  im Prinzip schon in unserer Resultatsliste des Grundzustandes (Aufgabe 2), es ist einfach der zweite Eigenwert. Allerdings ist die dort verwendete Basis zu schlecht um den (angeregten) Zustand für  $r \rightarrow \infty$  zu beschreiben. Aus dem  $^1\Sigma_u^+$  wird asymptotisch  $H(1s) + H(2p)$ , wobei das  $p$ -Orbital parallel zur Verbindungsachse der Kerne ausgerichtet ist (d.h. bei uns  $p_z$ ). Die Basis b-h2-k3 ist mit dem nötigen  $p_z$ -Anteil angereichert.

**Aufgabe 3)** Verwenden Sie die Basis b-h2-k3 zur Berechnung von Potentialkurven des Grundzustandes und des angeregten Zustandes  $^1\Sigma_u^+$ .

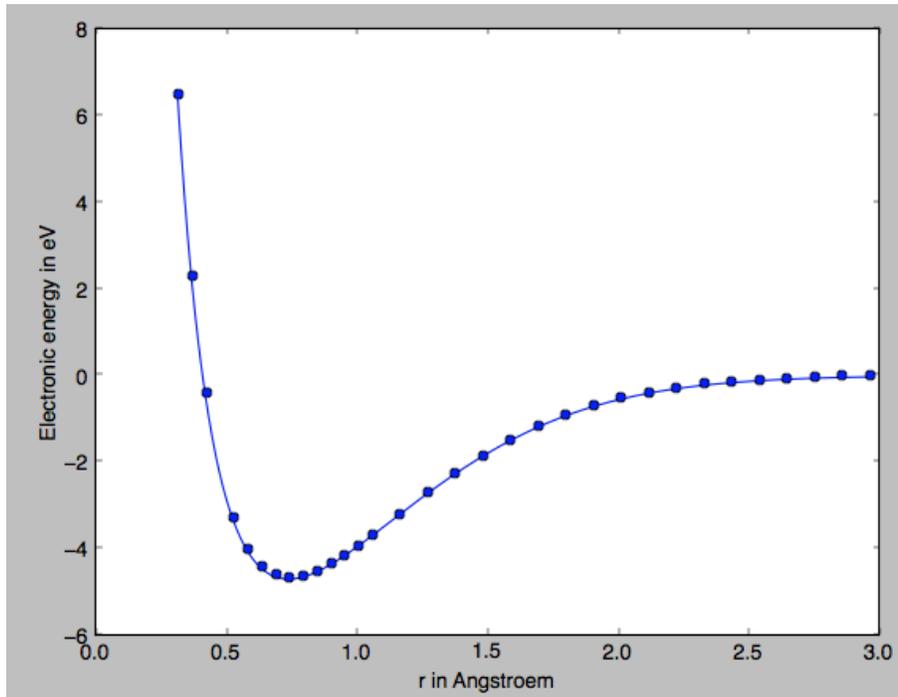


Abbildung 31: Potentialkurve zum Grundzustand ( $^1\Sigma_g^+$ ) von  $H_2$ , gerechnet mit der Basis b-h2-k2.

In der Figur 32 sieht man die Verbesserung beim Zustand  $^1\Sigma_u^+$ , die asymptotische Energie beträgt neu 10.2eV, wie es sein muss. Betrachtet man die Resultate aus der Basis b-h2-k2 bei sehr kleinen Kerndistanzen, so sieht man eventuell einige unsinnig tiefe Eigenwerte, wir nennen diese hier 'Geisterlösungen'. Wenn sich die Basisanteile auf den beiden Kernen bei sehr kleinem Abstand zu stark überlagern, so kommt es zu numerischen Problemen. Für die Grafik 32 wurden die unsinnigen Eigenwerte einfach weggelassen. Eine andere Möglichkeit wäre die Basis bei Abständen unter 1a.u. zu verkleinern.

**Zusatz-Aufgabe 4)** Untersuchen Sie weitere angeregte Zustände des  $H_2$ -Moleküls. Interessant wären dabei insbesondere auch Triplet-Zustände.

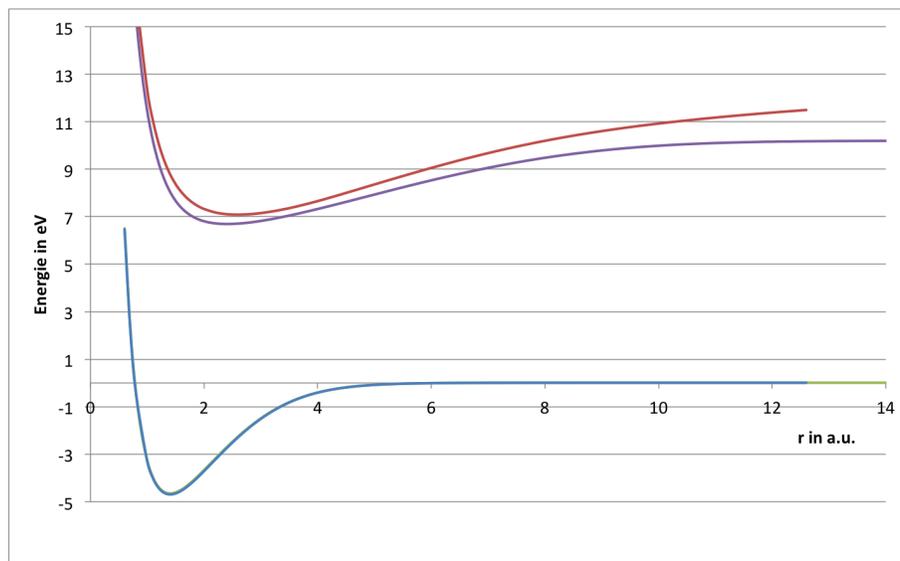


Abbildung 32: H<sub>2</sub> Potentialkurven zu den Zuständen  $1\Sigma_g^+$  und  $1\Sigma_u^+$  gerechnet mit den Basen b-h2-k2 und b-h2-k3.

## 11 Vibration zweiatomiger Moleküle

### 11.1 Berechnung von stationären Vibrationszuständen

Jetzt soll es um die Vibration zweiatomiger Moleküle gehen, wobei schon im Abschnitt 7.3 erwähnt wurde, dass wir es bei Vibration und Elektronenbewegung mit einem 'hierarchischen' System zu tun haben: Die langsame Schwingung der Kerne gibt den Kernabstand  $R$  vor, die Elektronenwellenfunktion passt sich dieser Vorgabe ständig an. Die Vibrationsbewegung muss ebenfalls quantenmechanisch angepackt werden, die möglichen Energiewerte sind auch hier diskret (d.h. quantisiert). Die Trennung von Schwingungs- und Elektronenbewegung ist in sehr vielen Fällen eine ausgezeichnete Approximation. Sie wurde von Max Born und J. Robert Oppenheimer 1927 eingeführt und ist auch unter dem Namen adiabatische Näherung bekannt. Es gibt aber auch Situationen (vor allem im Zusammenhang mit elektronisch angeregten Zuständen), bei denen die die Born-Oppenheimer-Näherung versagt. Wir gehen in diesem Kapitel von einer berechneten Potentialkurve  $V(R)$

Vibratorische Rechnung			Vibratorische Uebergaenge		
Kernmassen in amu	1.0	1.0	Namen Vib.-Dateien (unten/oben)	vlym1R1	vlym2R0
Name Potentialdatei	h2-k2		Maximale Werte n	5	4
Name Vibrationsdatei	vib1		Name Resultate	vib-tra1	
Energie Basiswahl (eV), I (Plot.)	-0.2	0	Vibratorische Uebergaenge rechnen		
Vibratorische Rechnung starten			Graphische Darstellungen		

Abbildung 33: Eingabebeispiel für die Berechnung von Vibrationszuständen.

eines zweiatomigen Moleküls aus. Die zugehörige Schrödingergleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \right] \Psi^V(R) = H_{op}^{vib} \Psi^V(R) = E \Psi^V(R) \quad (37)$$

ist (im Vergleich zum elektronischen Fall) sehr einfach und vor allem nur eindimensional. In (37) kommt die sogenannte reduzierte Masse  $\mu$  vor, die auch in der klassischen Mechanik verwendet wird. An dieser Stelle begnügen wir uns mit einer eindimensionalen Erklärung: Seien  $m_1$  und  $m_2$  zwei Massen mit den Bewegungsgleichungen

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = F, \quad m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -F, \quad (38)$$

es soll also keine äussere Gesamtkraft geben, sondern nur die internen Kräfte  $\pm F$  (actio=reactio). Addieren wir die beiden Gleichungen (38) so ergibt sich, dass der Schwerpunkt  $\frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$  nicht beschleunigt ist. Werden die Gleichungen aber subtrahiert, so ergibt sich

$$\frac{d^2(x_1 - x_2)}{dt^2} = \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) F = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} F = \mu F. \quad (39)$$

Die vereinfachte Bewegungsgleichung enthält also nur noch die Abstandskoordinate ( $x = x_1 - x_2$ ) und die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (40)$$

welche auch in der eindimensionalen Schrödingergleichung (37) vorkommt. Eine bewährte Lösungstechnik zur Bestimmung der vibratorischen Wellenfunktion  $\Psi_n^V(R)$  mit der Nummer  $n$  kennen wir schon, wir entwickeln in eine

Orthonormal-Basis  $\{\phi_m^V\}$

$$\Psi_n^V(R) = \sum_{m=1}^{m_{max}} v_{mn} \phi_m^V(R). \quad (41)$$

Der Hamiltonoperator wird in der Basisdarstellung (wie gewohnt) zur Hamiltonmatrix  $\{\langle \phi_i^V | H_{op}^{vib} | \phi_j^V \rangle\}$ , die Lösungen ergeben sich (wie im elektronischen Fall) durch Diagonalisierung. Wiederum verwenden wir zur Erzeugung einer vibratorischen Orthonormalbasis Gaussfunktionen, allerdings ohne zusätzliche Potenzterme, dafür aber (örtlich) verteilt auf den gesamten Bereich der Vibrationskoordinate  $R$ . Bevor wir auf die Details eingehen, soll nun aber die praktische Anwendung ausprobiert werden.

**Aufgabe 1)** Wir gehen aus von der Datei, welche die berechnete Potentialkurve zum Grundzustand des  $H_2$  Moleküls enthält (z.B. h2-k2). Der Name dieser Datei, die Bezeichnung der zugehörigen elektronischen Rechnung und der gewünschte Name der Resultatsdatei werden gemäss Figur 33 eingetragen. Nach Speicherung der Eingabedaten kann die Vibrationsrechnung gestartet werden. Eventuell kann man die verwendete Potentialkurve vorher noch graphisch kontrollieren. Studieren Sie die entstandene Resultatsdatei (mit einem Editor). Zuerst steht die Anzahl verwendete Basisfunktionen. Anschliessend kommen vier Spalten, ganz rechts stehen die vibratorischen Eigenwerte in eV. Falls die asymptotische Energie der Potentialkurve Null beträgt, so entsprechen alle negativen Energien gebundenen Vibrationszuständen. Vergleichen Sie die berechneten Eigenwerte mit Tabelle 4. Wie man sieht, entspricht der tiefste Eigenwert (bezeichnet mit  $n = 0$ ) nicht ganz der Potentialtiefe, d.h. auch im vibratorischen Grundzustand ist die Energie nicht Null (Nullpunktsenergie). Die Energiedifferenzen zwischen aufeinanderfolgenden Energieniveaus nehmen (normalerweise) mit zunehmender Vibrationsquantenzahl  $n$  ab. Für ein (sogenanntes) harmonisches Potential  $V_{harm}(R) = \frac{1}{2}kR^2$  wären die Vibrationsenergien äquidistant  $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$  mit  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , wobei  $\omega = 2\pi f$  die Kreisfrequenz für einen vibratorischen Übergang zwischen benachbarten Zuständen ist. In vielen Fällen kann der unterste Teil einer Potentialkurve durch ein harmonisches Potential angenähert werden. Typischerweise betragen die vibratorischen Energiedifferenzen Bruchteile von eV, so dass die entsprechenden Übergänge im Infrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums liegen.

**Aufgabe 2)** Die vibratorischen Wellenfunktionen  $\Psi_n^V(R)$  lassen sich gra-

Tabelle 4: Vibratorische Energie-Eigenwerte (relativ zur asymptotischen Grenze H + H) für den elektronischen Grundzustand von H<sub>2</sub>.

$n$	$E_n$ (eV)
0	-4.479
1	-3.963
2	-3.478
3	-3.022
4	-2.597
5	-2.202
6	-1.837
7	-1.502
8	-1.197
9	-0.922
10	-0.677
11	-0.462
12	-0.277
13	-0.123

phisch darstellen, wobei der 'Name Vibrationsdatei' im Menu massgebend ist. Die Vibrationsquantenzahl  $n$  wird unter 'EV-Nummer für Grafik' eingetragen. Das Betragsquadrat  $|\Psi_n^V(R)|^2$  lässt sich als Wahrscheinlichkeitsdichte für den Kernabstand  $R$  interpretieren. Erzeugen Sie einige Grafiken  $\Psi_n^V(R)$  für die Potentialkurve des H<sub>2</sub> Grundzustandes und beschreiben sie die wesentlichen Eigenschaften in Worten. Untersuchen Sie insbesondere den Abstand zwischen benachbarten Knotenstellen.

Die Wellenfunktionen  $\Psi_n^V(R)$  haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den Eigenschwingungen (stehende Wellen) einer eingespannten Saite (oder Gummischnur). Wie im klassischen Analogon haben wir  $n$  ortsfeste Knoten.

Nun sollen die mathematischen Details unserer Berechnung vibratorischer Eigenzustände noch etwas genauer beleuchtet werden. Wir gehen von einem Satz von Gaussfunktionen

$$\varphi_k^V(R) = A_k e^{-\beta_k(R-R_k)^2} \quad (k = 1, 2, \dots, K) \quad (42)$$

aus, wobei  $A_k$  ein Normierungsfaktor ist ( $\int_{-\infty}^{\infty} [\varphi_k^V(R)]^2 dR = 1$ ). Die Parameter  $\beta_k$  und  $R_k$  bestimmen die Breite bzw. Position der einzelnen Gaussfunk-

tionen. Wie im elektronischen Fall lässt sich die Überlappmatrix  $\langle \varphi_i^V | \varphi_j^V \rangle$  berechnen und diagonalisieren. Die Eigenfunktionen  $\phi_m^V(R)$  der Überlappmatrix bilden eine Orthonormalbasis und lassen sich zur Entwicklung der Vibrationseigenfunktionen  $\Psi_n^V(R)$  in Gleichung (41) verwenden. Alle Details der (primitiven) Vibrationsbasis werden ebenfalls in der Resultatsdatei abgespeichert:  $R_k$  (1. Spalte),  $\beta_k$  (2. Spalte),  $A_k$  (3. Spalte), Energie-Eigenwerte (4. Spalte).

**Mathematisch anspruchsvolle Aufgabe 3)** Berechnen Sie ein allgemeines Matrixelement der Überlappmatrix  $S_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^V(R) \varphi_j^V(R) dR$ . Tipp: Die beiden Exponentialfunktionen, siehe Gleichung (42), lassen sich zu einer Funktion  $e^{-\beta(R-R_o)^2}$  zusammenfassen. Wegen den Integrationsgrenzen kann man  $R_o = 0$  setzen und  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = \sqrt{\pi/(2\beta)}$  verwenden. Benutzen Sie das Resultat auch zur Bestimmung des Normierungsfaktors  $A_k$ . Wer es noch ein wenig komplizierter möchte, kann noch die Matrix der kinetischen Energie in der primitiven Vibrationsbasis (42) berechnen.

Resultat zu Aufgabe 3): 
$$S_{ij} = \frac{A_i A_j \sqrt{\pi}}{\sqrt{\beta_i + \beta_j}} e^{-\frac{\beta_i \beta_j (R_i - R_j)^2}{\beta_i + \beta_j}}.$$

Nun bleibt noch die Frage, wie die Positionen und Breiten der einzelnen Gaussfunktionen vernünftig gewählt werden können. In Aufgabe 2) haben wir gesehen, dass der Abstand zwischen den Knoten der Wellenfunktionen an der tiefsten Stelle des Potentials am kleinsten ist. Diese Eigenschaft kann man halbklassisch folgendermassen interpretieren: Einem Vibrationszustand mit der Energie  $E = E_{kin} + E_{pot} = E_{kin} + V(R)$  lässt sich nach Gleichung (2) an der Stelle  $R$  eine de Broglie Wellenlänge  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2\mu(E-V(R))}}$  zuordnen. Die Erfahrung zeigt, dass etwa sechs Gaussfunktionen pro Wellenlänge in der Basis ausreichen. Eine harmonische (stehende) Welle wird durch den Ausdruck  $y(x) = y_o \sin(\frac{2\pi}{\lambda}x)$  beschrieben. Für eine automatisierte Basiswahl geben wir eine Referenzenergie  $E_{ref}$  vor, daraus folgt die Position  $R_1$  der ersten Gaussfunktion durch die Bedingung  $V(R_1) = E_{ref}$ . Die weiteren Positionen  $R_k$  ergeben sich dann (nach Hamilton und Light, J. Chem. Phys. 84, 306 (1986)) mit Hilfe der Gleichung

$$\int_{R_1}^{R_k} \frac{2\pi \sqrt{2\mu(E_{ref} - V(R))}}{h} = (k-1) \frac{2\pi}{6}. \quad (43)$$

Die Breite der einzelnen Gaussfunktionen kann durch die Bedingung eines konstanten Überlapps (z.B. 0.7) zwischen benachbarten Funktionen festgelegt werden. Die so gewählte Basis sollte bis zur Vibrationsenergie  $E_{ref}$  gut genug sein.

**Aufgabe 4)** Wiederholen Sie die Berechnung der Vibrationseigenwerte aus Aufgabe 1) mit verschiedenen Werten für die Referenzenergie  $E_{ref}$ . Bei Verkleinerung von  $E_{ref}$  werden die Eigenwerte grösser (d.h. nach Variationsprinzip schlechter), eine Vergrößerung von  $E_{ref}$  bringt wahrscheinlich nur bei den höchsten (gebundenen) Lösungen etwas. Das heisst die Abweichungen von den experimentellen Werten in Tabelle 4 sind eher durch die Qualität der Potentialkurve, als durch die zu kleine Vibrationsbasis zu erklären.

## 11.2 Beispiele zur zeitabhängigen (eindimensionalen) Quantendynamik

### 11.2.1 Methode über Entwicklung in eine Basis

Neben den stationären Eigenzuständen für elektronische oder vibratorische Probleme sind oft auch dynamische Vorgänge sehr wichtig. Die zeitliche Entwicklung eines quantenphysikalischen Systems ist durch die sogenannte zeitabhängige Schrödingergleichung gegeben. Wie beschränken uns hier auf einen kleinen Einblick für eindimensionale Beispiele. Die entsprechende Gleichung lautet

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \right] \Psi(R, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(R, t), \quad (44)$$

wobei hier die Wellenfunktion auch von der Zeit  $t$  abhängt. Die bisher betrachteten stationären Lösungen (mit der Energie  $E_n$ ) waren zeitunabhängig bzw. ihre Zeitentwicklung entsprach einer Oszillation

$$\Psi_n(R, t) = e^{-i\omega_n t} \Psi_n(R) = e^{-i\frac{E_n}{\hbar} t} \Psi_n(R), \quad (45)$$

(mit  $e^{i\alpha} = \cos(\alpha) + i \sin(\alpha)$  und  $i^2 = -1$ ) wie man leicht durch einsetzen in (44) nachprüfen kann. Entwickelt man einen beliebigen Anfangszustand  $\Psi(R, t = 0)$  in das System der Eigenfunktionen

$$\Psi(R, t = 0) = \sum_n a_n \Psi_n(R), \quad (46)$$

so lässt sich die zugehörige zeitliche Entwicklung sehr einfach ausdrücken

$$\Psi(R, t) = \sum_n a_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \Psi_n(R). \quad (47)$$

Als Beispiel betrachten wir die Bewegung eines (sogenannten) Wellenpaketes in einem vorgegebenen Potential. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation sind sowohl der Aufenthaltsort als auch der Impuls eines Teilchens normalerweise nicht ganz 'scharf', sondern über einen bestimmten Bereich 'verschmiert'. Bei einer harmonischen Welle  $y(x, t) = y_0 \sin(kx - \omega t)$  bzw.  $y(x, t) = y_0 \cos(kx - \omega t)$  ist der Ort völlig unbestimmt. Interpretieren wir  $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{\hbar}$  nach de Broglie, so ist also der Impuls  $p$  der harmonischen Welle exakt fest gelegt. Nach der zeitabhängigen Schrödingergleichung (44) wird das Wellenpaket zu einer komplexwertigen Funktion von Ort und Zeit. Eine (rechtslaufende) harmonische Welle lässt sich in komplexer Schreibweise z.B. durch  $y(x, t) = y_0 \cos(kx - \omega t) + i y_0 \sin(kx - \omega t) = y_0 e^{i(kx - \omega t)}$  ausdrücken. Entsprechend modellieren wir unser Start-Wellenpaket als Produkt einer Gaussfunktion und einer harmonischen Welle

$$\Psi(R, t = 0) = N_\alpha e^{-\alpha(R-R_0)^2} [\cos(kr) + i \sin(kr)] = N_\alpha e^{i kr - \alpha(R-R_0)^2}. \quad (48)$$

Diese Startfunktion lässt sich nun nach (46) in die Eigenfunktionen  $\Psi_n(R)$  entwickeln, wobei die Entwicklungskoeffizienten  $a_n$  komplex werden. Die zeitliche Entwicklung von Real- und Imaginärteil könnten separat graphisch dargestellt werden, für unsere Zwecke reicht aber der Realteil.

**Aufgabe 4)** Wählen Sie die vorgegebene Potentialkurve kpot1 (Spalte 1) und führen Sie eine normale Vibrationsrechnung durch (Energieparameter der Basiswahl zum Beispiel 2 eV). Die berechneten Eigenwerte und Eigenfunktionen werden nun zur Berechnung der Propagation des Wellenpaketes gebraucht. Wenn Sie den Knopf 'Wellenpaketdynamik starten' wählen, so wird das Eigenwertproblem automatisch zuerst gelöst, falls der Schalter auf 'Basis' steht (siehe auch Figur 35). Beschreiben Sie die zeitliche und räumliche Entwicklung sorgfältig. Eingabegrößen:  $R_0$  und  $\alpha$  (Position und Breite des Gausspaketes), Wellenzahl  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  in  $\text{\AA}^{-1}$ , Anzahl und Länge der Zeitschritte (35).

**Aufgabe 5)** Untersuchen Sie die zeitliche Entwicklung des Energieerwartungswertes (siehe Terminal-Ausgabe). Ist diese im Einklang mit dem gewählten  $k$ ? Überprüfen Sie die Wellenlänge (Grafik). Versuchen Sie die Unschärfen

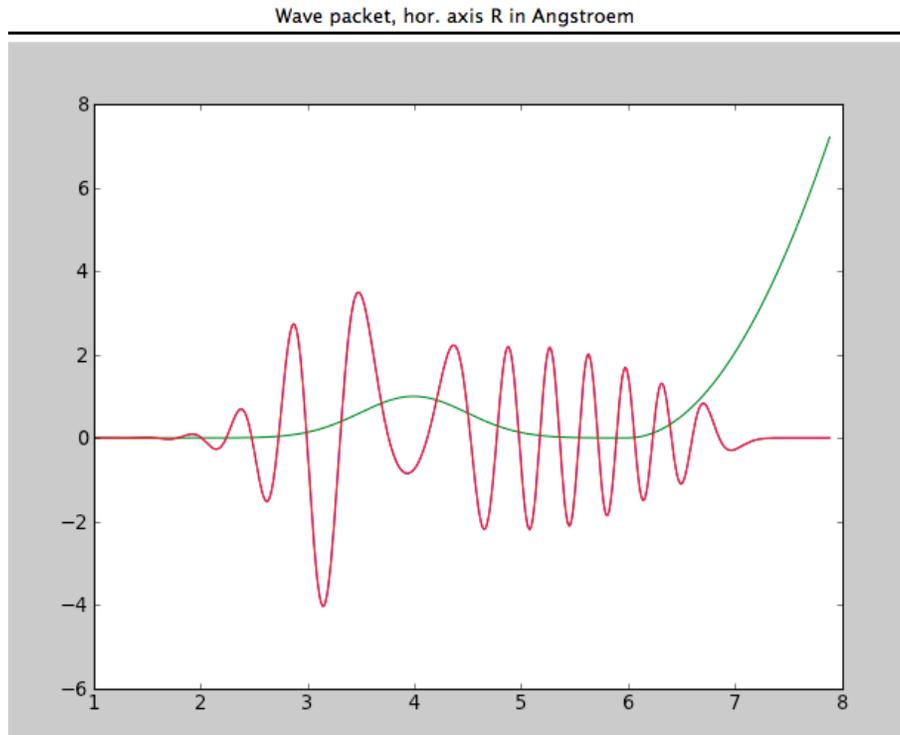


Abbildung 34: Momentaufnahme eines bewegten Wellenpaketes (rot), zugehöriges Potential (grün), Startpunkt bei  $R = 2\text{\AA}$ . Im Bereich des Potentialberges ( $R \approx 4\text{\AA}$ ) ist die Wellenlänge deutlich vergrößert. Ein Teil des Paketes wurde bereits nach links reflektiert, der 'Rest' bewegt sich immer noch nach rechts.

für Ort, Impuls und Energie abzuschätzen. Man kann übrigens  $k$  beim Start auch negativ wählen (Bewegung nach links).

**Aufgabe 6)** Was passiert, wenn das Wellenpaket auf einen Potentialwall trifft, dessen Höhe nach den Prinzipien der klassischen Physik eventuell zu hoch ist (kpot1, Spalte 2 bis 4)? Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen sehr sorgfältig. Erstellen Sie selbst Dateien mit Potentialkurven und untersuchen Sie damit das Verhalten von Wellenpaketen. (Beispiel einer Momentaufnahme in Figur 34)

### 11.2.2 Methode über die Fouriertransformierte (FFT)

Die Basissatz-Entwicklung von Wellenpaketen, wie sie im letzten Unterabschnitt eingeführt wurde, kann durchaus in ernsthaften (wissenschaftlichen) Rechnungen angewendet werden. Es gibt allerdings auch Alternativen: Die zeitabhängige Schrödingergleichung (44)  $H\Psi(R, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(R, t)$  mit dem Hamiltonoperator  $H = \left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \right]$  hat die (formale) Lösung

$$\Psi(R, t) = e^{\frac{-i}{\hbar} H t} \Psi(R, 0), \quad (49)$$

wie man leicht durch ableiten nach der Zeit  $t$  und einsetzen nachprüfen kann. Der zeitunabhängige Operator  $H$  kann dabei wie eine Konstante behandelt werden. Doch was soll dabei die Exponentialfunktion mit einem Operator als Argument bedeuten? Wir halten uns einfach an die normale Taylorentwicklung

$$e^{\frac{-i}{\hbar} H t} = \left[ 1 + \frac{1}{1!} \left( \frac{-i}{\hbar} H t \right) + \frac{1}{2!} \left( \frac{-i}{\hbar} H t \right)^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{-i}{\hbar} H t \right)^3 + \dots \right], \quad (50)$$

für eine exakte Zeitentwicklung müsste der Hamiltonoperator also (im Prinzip) unendlich oft auf das Startwellenpaket angewendet werden. In Praxis verwendet man die Taylorentwicklung nur bis zu einer niedrigen Ordnung, dafür aber mit kleinen Zeitschritten:  $\Delta t$ .

$$\Psi(R, t + \Delta t) \approx \left[ 1 + \frac{1}{1!} \left( \frac{-i}{\hbar} H \Delta t \right) + \frac{1}{2!} \left( \frac{-i}{\hbar} H \Delta t \right)^2 + \dots \right] \Psi(R, t). \quad (51)$$

Wellenpaketdynamik (1D)		
Wellenpaket-Dynamik starten		
Methode	<input type="radio"/> Basis	<input checked="" type="radio"/> FFT
Gauss: a, rs(A) in Exp[-a(r-rs)^2]	5.0	2.0
k=2 pi / lambda(A) (Startimpuls)	15.0	
Zeit: Anzahl, Intervall (fs)	100	0.2

Abbildung 35: Eingabeparameter für die Wellenpaket-Dynamik.

In Programm Q2 wird die Taylorentwicklung bis zur 4. Ordnung verwendet. Aber wie soll jetzt die Wellenfunktion dargestellt werden? (Eine

Basissatzentwicklung ist ja nicht mehr möglich.) Die einfachste Methode ist ein zeitabhängiger Vektor der Funktionswerte  $f_j(t) = \Psi(R_j, t)$  auf einem äquidistanten  $R$ -Raster  $R_j = R_{min} + (j - 1)(R_{max} - R_{min})/(j_{max} - 1)$  mit ( $j = 1, \dots, j_{max}$ ). Nun gilt es also in jedem Zeitschritt Potenzen des Hamiltonoperators  $H = \left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \right]$  auf  $\Psi(R_j, t)$  wirken zu lassen. Der Potentialteil  $V(R)$  allein wäre dabei sehr einfach zu behandeln, man müsste bloss alle  $f_j(t)$  mit den entsprechenden  $V(R_j)$  multiplizieren. Problematischer ist der kinetische Operator  $\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu}$ , welcher durch den Impulsoperator  $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dR}$  ausgedrückt werden kann. Hier kommt nun die sogenannte Fouriertransformation ins Spiel: Ein Funktion  $f(R)$  im 'Ortsraum' kann via

$$F(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} f(R) \cdot e^{\frac{-ipx}{\hbar}} dR \quad (52)$$

in den 'Impulsraum' transformiert werden. Die Rücktransformation ist durch

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} F(p) \cdot e^{\frac{ipx}{\hbar}} dp \quad (53)$$

gegeben. Diese Technik soll nun auf die Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  angewendet werden, denn im Impulsraum ist die Wirkung des Differentialoperators sehr einfach  $\frac{\hat{p}^2}{2\mu} \Psi(p, t) = \frac{p^2}{2\mu} \Psi(p, t)$ . (Beachten Sie den Unterschied zwischen dem Operator  $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dR}$  und dem Impulswert  $p$ .) Glücklicherweise gibt es die sehr raffinierte Variante der 'Fast Fouriertransformation' (FFT), welche auf einem diskreten Gitter  $R_j$  funktioniert. Besonders effektiv wird die FFT, wenn  $j_{max}$  eine Zweierpotenz ist. In unserem Programm wird  $j_{max} = 2^9 = 512$  verwendet, da diese Anzahl gerade etwa eine vernünftige Grafikauflösung ergibt. Bei der Propagation eines Wellenpaketes lässt man also abwechselungsweise den kinetischen Teil des Hamiltonoperators im Impulsraum und den potentiellen Teil im Ortsraum wirken.

**Aufgabe 7)** Probieren Sie die FFT-Variante der Wellenpaketdynamik mit den verschiedenen Potentialen aus kpot1 aus und vergleichen Sie mit der Basisentwicklungs-Methode. Im Terminalfenster werden übrigens noch einige interessante Größen angezeigt.

**Freiwillige Aufgabe 8)** Untersuchen Sie die Detailsinstellungen bezüglich Zeitschritt und Fensterfunktion im Programm wpfft (in vib1d.py). Es ist für

die numerische Stabilität vernünftig, die höchsten Impulse mit einer sogenannten Fensterfunktion zu dämpfen. Informieren Sie sich über die Funktionsweise der FFT.

## 12 Spektren und elektronische Übergangsmomente

### 12.1 Atomare Übergangsmomente

Bei elektronischen Übergängen in einem Atom oder Molekül sind die Energien von Anfangs- und Endzustand verschieden. Die Energiedifferenz kann, wie wir wissen, durch die Emission (Aussendung) bzw. Absorption (Aufnahme) eines Photons ausgeglichen werden. Bei Molekülen sind zusätzlich vibratorische und/oder rotatorische Übergänge möglich, wobei wir uns hier auf Prozesse beschränken, bei denen das Trennungsprinzip nach Born-Oppenheimer anwendbar ist. Eine exakte (mathematische) Beschreibung der Wechselwirkung unseres quantenmechanischen Systems mit Licht (oder allgemeiner elektromagnetischer Strahlung) übersteigt unsere Möglichkeiten bei weitem. Auf mittlerem Niveau wäre die sogenannte zeitabhängige Störungsrechnung zuständig, noch besser wäre eine Behandlung im Rahmen der Quantenelektrodynamik. Unser Ziel ist vor allem die Möglichkeit näherungsweise Übergangswahrscheinlichkeiten, Spektren und Lebensdauern angeregter Zustände berechnen zu können. Zur Frage, welche Prozesse überhaupt möglich sind, gibt es einige grundsätzliche Regeln, die wir studieren werden. Bei der Emission unterscheidet man spontane und induzierte Prozesse, die induzierte Emission ist zum Beispiel für das Verständnis eines Lasers sehr wichtig.

Wird von einem Atom oder Molekül Licht absorbiert oder emittiert, so ist vor allem die Wechselwirkung mit dem oszillierenden elektrischen Feld bestimmend. Die Wellenlänge des Lichtes ist dabei normalerweise viel grösser als der Atom- bzw. Moleküldurchmesser, so dass wir die räumliche Variation des elektrischen Feldes vernachlässigen können. Dieses Prinzip führt zur sogenannten Dipolnäherung, wonach die Übergangswahrscheinlichkeit von  $i$  (initial) zu  $f$  (final) proportional zum Quadrat des elektronischen Übergangsdipolmomentes

$$\vec{\Theta}_{if}^{el} = \sum_k \langle \Psi_i | e\vec{r}_k | \Psi_f \rangle = \sum_k \int \Psi_i e\vec{r}_k \Psi_f dV \quad (54)$$

ist. In Gleichung (54) sind die elektronischen Wellenfunktionen  $\Psi_i$  und  $\Psi_f$  im Allgemeinen von mehreren Elektronenkoordinaten  $\vec{r}_k$  abhängig, d.h.  $\int \dots dV$  bezeichnet die Integration über alle vorkommenden Elektronenpositionen.

Wie können wir nun die Matrixelemente  $\vec{\Theta}_{if}^{el}$  berechnen? Für den Anfang stellen wir uns ein Atom oder Molekül mit nur einem Elektron vor. Wir werden nur Fälle betrachten, bei denen dem elektronische Anfangs- und Endzustand die gleiche primitive Basis  $\varphi_n(x, y, z)$  zu Grunde liegt (28). Es sind also Integrale der Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i(x, y, z) x \varphi_f(x, y, z) dx dy dz \quad (55)$$

zu berechnen, wobei  $x$  natürlich auch durch die Komponenten  $y$  und  $z$  von  $\vec{r}$  ersetzt werden kann. Für eine Gaussbasis (26) sind diese Integrale einfach zu berechnen. Die zusätzliche Variable (z.B.  $x$ ) wird einfach zum entsprechenden Potenzterm in  $x^r y^s z^t e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)}$  dazu geschlagen. Bei einem Einelektronensystem spielt der Elektronenspin keine Rolle und es gilt die Auswahlregel  $\Delta l = \pm 1$  für elektronische Dipolübergänge. Der Bahndrehimpuls  $l$  des Elektrons ändert also um 1 (in Einheiten von  $\hbar$ ). (Einfache Plausibilitätserklärung: Das Photon trägt Spin 1, es muss also Drehimpuls mit dem Atom oder Molekül ausgetauscht werden, da das Prinzip der Drehimpulserhaltung nicht verletzt werden kann.) In einem H-Atom sind also z.B.  $s \rightarrow s$  Übergänge verboten, hingegen wäre  $p \rightarrow s$  erlaubt. Im Rahmen unseres Lernprogramms beschränken wir uns auf 'erlaubte' Übergänge (=elektrische Dipolübergänge), die 'verbotenen' Prozesse kommen in der Natur auch vor sind aber viel unwahrscheinlicher und liefern deshalb nur schwer beobachtbare Spektrallinien.

**Aufgabe 1)** Die angeregten Zustände  $2p$  bzw.  $2s$  eines Wasserstoffatoms haben Lebensdauern von etwa 1.6ns ( $1\text{ns} = 10^{-9}\text{s}$ ) bzw. etwa 0.12s. Erklären Sie qualitativ den (riesigen) Unterschied. (Der  $2s$  Zustand heisst auch **metastabil**, die Energiedifferenz zwischen den beiden Start-Zuständen ist übrigens (fast) Null.)

Wir versuchen nun mit unserem Programm die in der Aufgabe 1) erwähnte  $2p$ -Lebensdauer zu berechnen. Im Fall eines Einelektronensystems ist keine Summation über verschiedene Konfigurationen nötig. Da der 2-Teilchenoperator nichts beiträgt und der 1-Teilchen-Hamiltonoperator in unseren Orbitalen (ONB) diagonal ist, reicht es die Dipolmatrixelemente zu berechnen

und in die ONB zu transformieren. Dazu muss der Wahlschalter bei Dipolmomente auf Dip gestellt werden, weiter sollte der Schreibparameter mindestens 2 betragen und die Basis muss die entsprechenden Funktionen enthalten.

**Aufgabe 2)** Berechnen Sie das Übergangsdipolmoment für  $2p \rightarrow 1s$  beim H-Atom. Verwenden Sie die Basis b-h1-di (siehe auch Figur 36). Tipp:  $1s$  erster Eigenwert,  $2px$  dritter Eigenwert, Sie finden also das Resultat (vom Betrag 7.445945) als 1, 3 Dipol-ME. Die SI-Masseinheit des Übergangsmomentes wäre Coulomb·Meter, im Programm ist aber die Elementarladung  $e$  die Ladungseinheit und Distanzen werden in a.u. gerechnet.

Was sagt uns nun das Resultat aus Aufgabe 2)? Es gibt einen Zusammenhang zwischen der Rate  $W_{if}$  für den Prozess der spontanen Emission (Wahrscheinlichkeit pro Sekunde für  $2p \rightarrow 1s$  im H-Atom) und dem zugehörigen Übergangsdipolmoment  $\vec{\Theta}_{if}^{el}$  :

$$W_{if} = \frac{\omega^3}{3\pi c^3 \epsilon_0 \hbar} |\vec{\Theta}_{if}^{el}|^2. \quad (56)$$

Die Herleitung stammt übrigens von Einstein und kann hier nicht erklärt werden. (Siehe Einstein-Koeffizienten, A. Einstein: Zur Quantentheorie der Strahlung, Physikalische Zeitschrift 18 (1917) 121.)

**Aufgabe 3)** Berechnen Sie mit dem Resultat aus Aufgabe 2) und Gleichung (56)  $W_{if}$  für  $2p \rightarrow 1s$  beim H-Atom. Dabei muss zuerst  $\Theta_{if}$  in Standardeinheiten umgerechnet werden. Prüfen Sie auch nach, dass  $W_{if}$  in der Masseneinheit  $s^{-1}$  heraus kommt. Die Lebensdauer des  $2p$  Zustandes ist demnach  $\tau = W_{if}^{-1} = 1.6\text{ns}$ . Genauer gesagt ist  $\tau$  die Zeit nach der noch der e-te Teil (ca. 36.8%) der angeregten Atome überlebt haben. Zusätzliche Hinweise:  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  Strahlungsfrequenz,  $c$  Lichtgeschwindigkeit,  $\epsilon_0$  elektrische Feldkonstante.

Nun erhöhen wird die Elektronenzahl auf zwei (z.B. Heliumatom), wobei dann der elektronische Zustand durch Konfigurationen der Form (30) bis (33) dargestellt werden muss. Wie man leicht sieht, geben Matrixelemente zwischen Singulett- und Triplettzuständen wegen des Spinteils Null ( $\langle \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) | \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \rangle = 0$ ). Wir haben also die sehr wichtige Regel gefunden, nach der keine Dipolübergänge zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität (Spin) möglich sind.

Basis	b-h1-di	Methode	<input checked="" type="radio"/> Basis	<input type="radio"/> FFT
Name Ausgabe	dip	Gauss: a, rs(A) in Exp[-a(r-rs)^2]	5.0	2.0
Ref.-Energie in a.u.	0.000	k=2 pi / lambda(A) (Startimpuls)	15.0	
2P-In: 1(py), 2(read), 3(for)	3	Zeit: Anzahl, Intervall (fs)	100	0.2
Schreibparameter	1	<b>Elektronische Uebergangs- u. Dipolmomente</b>		
Elektronische Eingabeparameter speichern		<input type="radio"/> Aus	<input type="radio"/> Ueb	<input checked="" type="radio"/> Dip

Abbildung 36: Eingabebeispiel für die Berechnung von Dipolmatrixelementen zum H-Atom.

Basis	b-he-d.txt	Methode	<input checked="" type="radio"/> Basis	<input type="radio"/> FFT
Name Ausgabe	he-dip	Gauss: a, rs(A) in Exp[-a(r-rs)^2]	5.0	2.0
Ref.-Energie in a.u.	0.000	k=2 pi / lambda(A) (Startimpuls)	15.0	
2P-Int: 1(calc.), 2(read)	2	Zeit: Anzahl, Intervall (fs)	100	0.2
Schreibparameter	1	<b>Elektronische Uebergangs- u. Dipolmomente</b>		
Elektronische Eingabeparameter speichern		<input type="radio"/> Aus	<input checked="" type="radio"/> Ueb	<input type="radio"/> Dip
Cl not activ		Symmetrie x, y (2. Zust.)	1	1
Elektronische Rechnung starten		Symm. z (2. Zust. fuer Mol. 0)	-1	
		EW-Nr. 1.(Dip.), 2. Zust.	1	1
		Name (El. Ueb.- oder Dip.-Mom.)	he-tr-2p-1s	

Abbildung 37: Eingabebeispiel für die Berechnung von Dipolmatrixelementen zum He-Atom.

Bei der Berechnung von Dipol- oder Übergangsmomenten nach Gleichung (54) erstreckt sich die Summe über  $k = 1$  bis  $k = 2$ . Wegen der Orthogonalität der Orbitale  $\varphi_j$  ergeben nur Paare von Konfigurationen einen Beitrag bei denen mindestens ein Orbital identisch ist. Das Dipolmatrixelement zwischen den anderen beiden Orbitale wird mit den beiden Koeffizienten  $w_{jk}$  entsprechend Gleichung (35) gewichtet und ergibt einen Beitrag zu den gesuchten drei Komponenten des Vektor  $\vec{\Theta}_{if}^{el}$  nach (54). Die hier nur grob skizzierten Rechenschritte sind in der Routine 'makedip' unseres Programms eingebaut.

**Aufgabe 4)** Berechnen Sie das Übergangsmoment für  $^1P(1s, 2p) \rightarrow ^1S(1s^2)$  im Heliumatom. Verwenden Sie die Basis b-he-d, ein Eingabebeispiel findet

man in Figur 37. Das Resultat wird wiederum in atomaren Einheiten ausgegeben und beträgt etwa 0.417. Die Symmetrie des Zielzustandes (hier Grundzustand) kann z.B. im blauen Bereich (links) eingetragen werden. Der Startzustand und die beiden Eigenwertsnummern müssten dann in der grünen Zone spezifiziert werden. Bei der Auswahl unter dem grünen Titel setzt man den Punkt bei 'Ueb'. Bestimmen Sie ferner nach Gleichung (56) die Rate  $W_{if}$  und die Lebensdauer  $\tau$  des  $^1P(1s, 2p)$  Zustandes. (Resultate:  $W_{if} = 1.80 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  und  $\tau = 0.556 \text{ ns}$ . Der (erlaubte) Konkurrenz-Zerfall nach  $^1S(1s, 2s)$  spielt für die Lebensdauer keine Rolle, da die entsprechende Rate viel kleiner ist.)

**Aufgabe 5)** Untersuchen Sie auch Übergangsmomente zwischen zwei Zuständen gleicher Symmetrie. Setzt man die Auswahl auf 'Dip' so wird das Dipolmoment  $\vec{\Theta}_{ii}^{el}$  berechnet (Anfangs- und Endzustand gleich). Berechnen Sie weitere Lebendauern von angeregten Heliumzuständen. Eine gute Quelle für den Vergleich mit exakten Werten ist die Datenbank des National Institute of Standards and Technology (<http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>).

Das Dipolmoment eines Atoms ist grundsätzlich immer Null. Für Moleküle ist das Dipolmoment ein Mass für seine Polarität: HCl und H<sub>2</sub>O sind zum Beispiel polar, H<sub>2</sub> hingegen besitzt kein Dipolmoment.

## 12.2 Übergangsmomente bei Molekülen

Bei elektronischen Übergängen in Molekülen ändert neben dem elektronischen Zustand auch der Vibrationszustand (und der Rotationszustand). Durch die Kombination dieser drei Freiheitsgrade kommt es häufig zu komplizierten Spektren mit sehr vielen Linien. Reine Vibrationsübergänge (oder reine Rotationsübergänge) sind nur bei polaren Molekülen möglich, homonukleare zweiatomige Moleküle (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ...) erlauben also keine direkte Messung eines reinen Vibrationspektrums [3]. Anschaulich kann man diesen Sachverhalt so verstehen: Ein polares Molekül, welches vibriert oder rotiert stellt einen zeitlich veränderlichen Dipol dar, mit dem das schwingende, elektrische Feld der elektromagnetischen Welle wechselwirken kann.

Für unser (homonukleares) Standardbeispiel H<sub>2</sub> soll nun die vibratorische Struktur eines elektronischen Übergangs untersucht werden. Als Beispiel wählen wir den Prozess  $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ , da wir für beide beteiligten elektronischen Zustände bereits Potentialkurven berechnet haben (siehe Figur 32). Es handelt sich dabei um das sogenannte Lyman-Band (nach Th. Lyman

1874 bis 1954). Für einen erlaubten (elektronischen) Dipolübergang im  $H_2$  gelten die Auswahlregeln  $\Delta\Lambda = 0$  oder  $\Delta\Lambda = \pm 1$ ,  $\Delta S = 0$  und  $g \rightarrow u$  oder  $u \rightarrow g$ . Eine Begründung dieser Regeln übersteigt unsere Möglichkeiten, wir sehen aber, dass sie für unser Beispiel erfüllt sind. Figur 38 zeigt einen winzigen Ausschnitt des experimentellen  $H_2$ -Spektrums im ultravioletten Bereich bei einer Wellenlänge von ungefähr 133nm (Quelle: Homepage von MOLAT Paris Observatory <http://molat.obspm.fr/index.php>). Die ganze Liste umfasst für das Lyman-Band alleine schon 19585 zugeordnete Spektrallinien, eine beeindruckende wissenschaftliche Leistung. Wegen der vielen Vibrations- und Rotationszustände können wir unmöglich das gesamte Spektrum nachrechnen. In einem ersten Schritt werden wir die Rotation vollständig beiseite lassen.

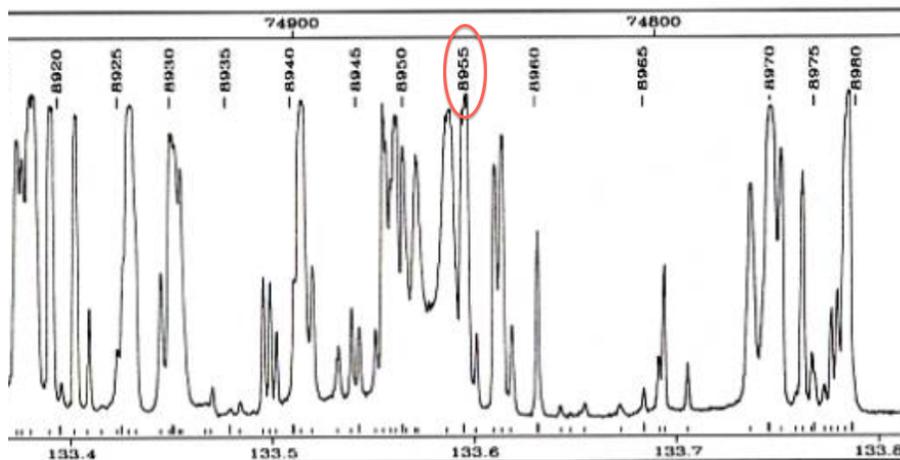


Abbildung 38: Ausschnitt des Spektrum zum Übergang  $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  im  $H_2$  (Lyman Band). Die Zahlen unten bedeuten Wellenlängen in nm. Die mit 8955 angeschriebene Linie gehört zum Beispiel zum Anfangszustand  $n' = 0$ ,  $J' = 0$  und zum Endzustand  $n'' = 4$ ,  $J'' = 1$ , wobei  $n$  die Vibrationsquantenzahl und  $J$  die Rotationsquantenzahl bezeichnet.

Vorerst kümmern wir uns nur um das elektronische Übergangdipolmoment

$$\vec{\Theta}_{if}^{el}(R) = \sum_k \langle \Psi_i(R) | -er_k^{\vec{}} | \Psi_f(R) \rangle + \langle \Psi_i | \Psi_f \rangle \sum_j Z_j e \vec{R}_j, \quad (57)$$

welches nun vom Abstand  $R$  zwischen den Atomen abhängt, da es um ein Molekül geht. Der zweite Term in (57) beschreibt den eventuellen Beitrag vom Dipolmoment der Kerne, der aber verschwindet, wenn das Molekül homonuklear ist ( $\sum_j Z_j e \vec{R}_j = 0$ ) oder wenn der elektronische Zustand beim Übergang ändert ( $\langle \Psi_i | \Psi_f \rangle = 0$ ).

**Aufgabe 5)** Berechnen Sie die Übergangmoment-Funktion  $\vec{\Theta}_{if}^{el}(R)$  für den Übergang  $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (Lyman Band) im  $H_2$  Molekül. Die nötige Eingabe entspricht Figur 37 (für das Helium-Atom), ausser dass jetzt die Symmetriangaben zu Anfangs- und Endzustand gleich sind, andererseits aber die EW-Nummern ungleich (1 und 2) gewählt werden müssen. Als Basis kann wie bei der Berechnung der entsprechenden Potentialkurven (Figur 32) b-h2-k3 verwendet werden. Auch hier wird bei sehr kleinen Abständen  $R$  das Problem von zusätzlichen (unsinnigen) Geister-Lösungen auftreten. Warum kann nur die Komponente in Richtung der Molekülachse ( $z$ ) einen Beitrag liefern? (Resultat siehe Figur 39, die entsprechende Datei mit den Zahlenwerten werden wir bald wieder verwenden.)

## 13 Vibration, kombinierte Übergänge, Franck-Condon-Faktoren

Unser erstes Ziel ist die Berechnung des Spektrums für einen (kombinierten) vibratorisch-elektronischen Übergang ('vibronic transition'). Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung wird der 'vibronische' Zustand als Produkt

$$\Psi_j(R, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi^{el}(R, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \Psi^{vib}(R) \quad (58)$$

einer elektronischen und einer vibratorischen Wellenfunktion geschrieben, wobei sich der elektronische Faktor jeweils sehr schnell an den schwankenden Kernabstand  $R$  anpasst. Bilden wir nun das Übergangsmatrixelement

$$\vec{\Theta}_{if}^{n'n''} = \langle \Psi_i | \sum_k e \vec{r}_k | \Psi_f \rangle = \int_0^\infty \vec{\Theta}_{if}^{el}(R) \Psi_{n'}^{vib}(R) \Psi_{n''}^{vib}(R) dR, \quad (59)$$

so ist offenbar das Produkt der elektronischen Übergangsmomentfunktion und der beiden beteiligten vibratorischen Wellenfunktionen über den Bereich

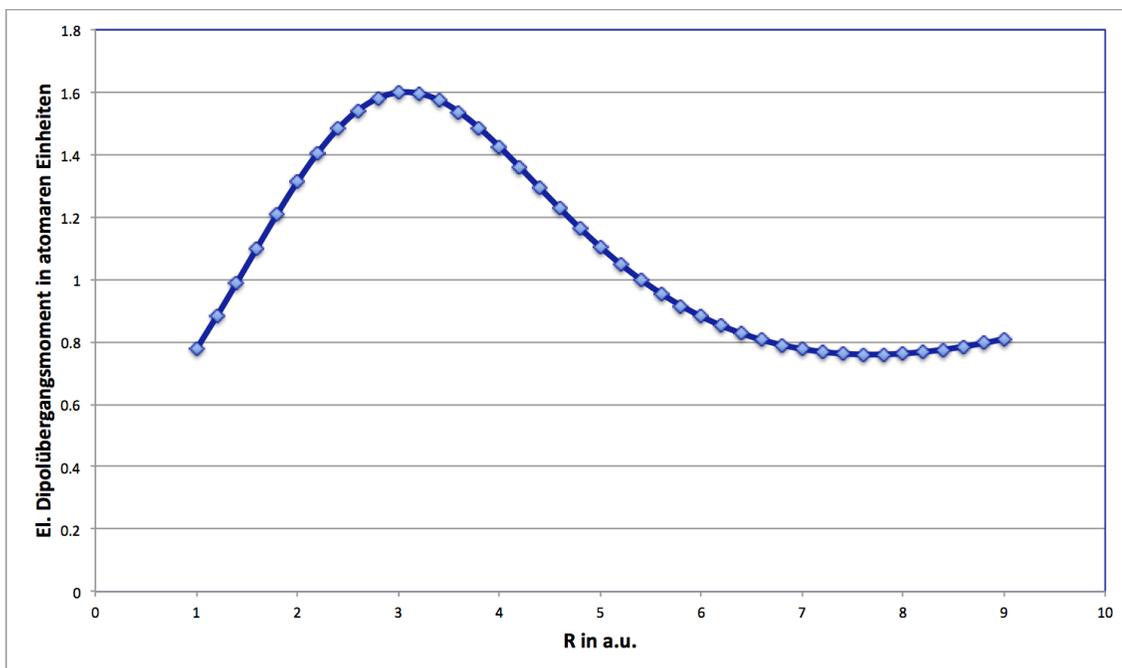


Abbildung 39: Übergangmoment-Funktion  $\vec{\Theta}_{if}^{el}(R)$  ( $z$ -Komponente) für den Übergang  $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (Lyman Band) im  $H_2$  Molekül.

der Kernabstände  $R$  zu integrieren. Die Übergangsrates  $W_{if}^{n'n''}$  vom elektronischen Anfangszustand  $i$  (Vibrationszustand  $n'$ ) zum Endzustand  $f$  (Vibrationszustand  $n''$ ) ist proportional zu  $|\vec{\Theta}_{if}^{n'n''}|^2$ . Für die Berechnung der Rate gilt auch hier Gleichung (56), wobei natürlich  $\vec{\Theta}_{if}^{el}$  durch  $\vec{\Theta}_{if}^{n'n''}$  ersetzt wird.

An dieser Stelle ist eine Vorbemerkung zur Rotation angebracht, weitere Details folgen im nächsten Abschnitt. Beim elektronischen Übergang  $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  haben weder der Anfangs- noch der Endzustand einen (elektronischen) Drehimpuls in Richtung der Molekülachse. In diesem Fall gilt die Rotationsauswahlregel  $\Delta\ell = \pm 1$ , die Rotationsquantenzahl  $\ell \geq 0$  muss also ändern. Die einfachsten Verhältnisse haben wir, wenn im Anfangszustand  $\ell' = 0$  gilt, denn dann folgt zwangsläufig  $\ell'' = 1$ .

**Aufgabe 1)** Berechnen Sie  $\vec{\Theta}_{if}^{n'n''}$  und  $W_{if}^{n'n''}$  für den Prozess  $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (Lyman Band) im  $H_2$  Molekül. Verwenden Sie für die Rotationsquantenzah-

Vibratorische Uebergaenge		
Namen Vibrationsdateien	vlym1R1	vlym2R0
Maximale Werte n	5	12
Name Resultate	wiflym01	
Vibratorische Uebergaenge rechnen		

Abbildung 40: Eingabebeispiel zu Aufgabe 1: Links steht der Name der Vibrations-Endzustände mit dem maximal gewünschten  $n''$ , rechts sieht man die entsprechenden Angaben für den vibratorischen Anfangszustand.

len  $\ell' = 0$  bzw.  $\ell'' = 1$ . Als Vorbereitung müssen also die Vibrationsenergien und Wellenfunktionen zu den erwähnten Rotationszuständen berechnet werden. Weitere Erklärungen kommen im nächsten Abschnitt. Einen Hinweis zur Programmbedienung findet man in Figur 40.

**Resultate** In Figur 41 sind Ergebnisse für  $W_{if}^{n'n''}$  zu Aufgabe 1 dargestellt. Auffällig ist eine gewisse Regelmässigkeit in den farbig dargestellten Serien zum gleichen Vibrationsendzustand  $n''$ . Man sieht eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment, sowohl bezüglich Energie als auch für die Übergangsraten zu den einzelnen Spektrallinien. Man muss sich bewusst sein, dass das Spektrum viel kompliziertere wird, wenn noch höhere Rotationszustände berücksichtigt werden.

Wie können die bisherigen Ergebnisse in diesem Kapitel interpretiert werden? Wir haben die Übergangswahrscheinlichkeiten der spontanen Emission zwischen Vibrationsniveaus, die zu verschiedenen elektronischen Zuständen gehören, berechnet. Die Intensität der entsprechenden Spektrallinien hängt also nach (59) einerseits von der elektronischen Übergangsmomentfunktion ab, andererseits aber auch davon, wie gut die beteiligten Vibrationswellenfunktionen 'zusammenpassen'. In Figur 42 ist der Sachverhalt bildlich dargestellt: Die Pfeile (grün für Emission bzw. blau für Absorption) verbinden Beispiele von Vibrationswellenfunktionen, die eine relativ grosse Übergangswahrscheinlichkeit versprechen. Manchmal vernachlässigt man näherungsweise die R-Abhängigkeit der elektronischen Übergangsmomentfunktion und beschränkt sich auf die Integrale  $\int_0^\infty \Psi_{n'}^{vib}(R)\Psi_{n''}^{vib}(R)dR$ , welche dann Franck-Condon-Faktoren genannt werden.

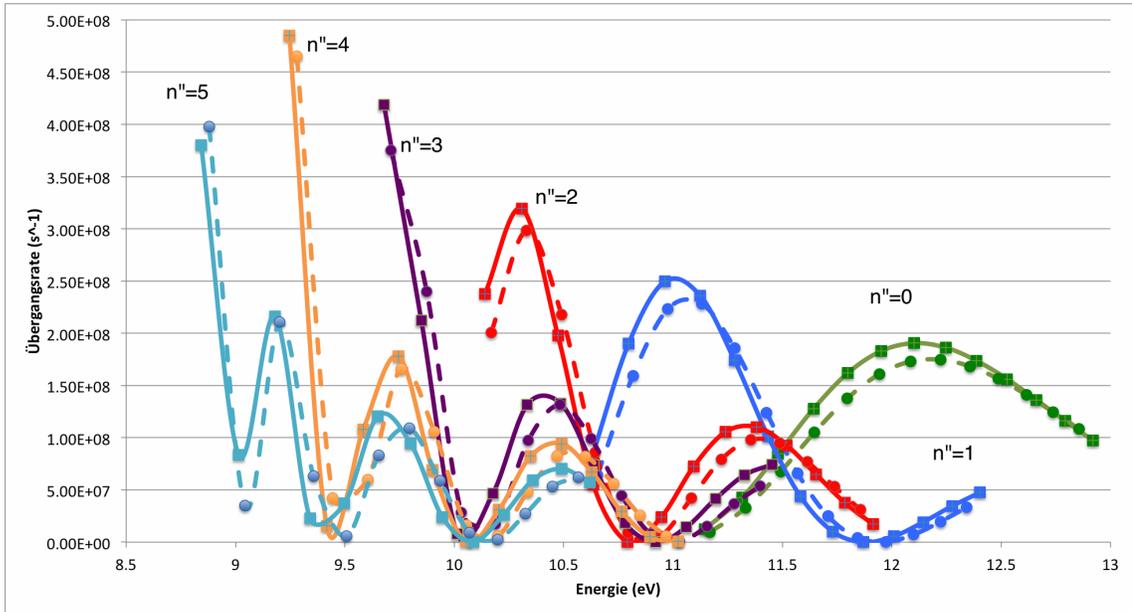


Abbildung 41: Übergangsraten  $W_{if}^{n'n''}$  für den Übergang  $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (Lyman Band) im  $H_2$  Molekül. Anfangszustand  $n' = 0, \dots, 12$ , ( $\ell' = 0$ ), Endzustand  $n'' = 0, \dots, 5$ , ( $\ell'' = 1$ ). Messwerte (MOLAT Paris Observatory <http://molat.obspm.fr/index.php>) gestrichelt verbunden, Rechnung durgezogene Linie.

### 13.1 Rotation

Zur vollständigen Beschreibung der Bewegung von zwei Kernen im Raum brauchen wir 6 (z.B. kartesische) Koordinaten. Drei dieser Koordinaten beschreiben die Position des Schwerpunktes, welche uns nicht interessiert. Wir benützen immer das CM-System (center of mass), in dem der Schwerpunkt ruht. Es ist nun zweckmässig Kugelkoordinaten  $(R, \vartheta, \varphi)$  zu verwenden, wobei  $R$  (wie immer) den Kernabstand bezeichnet. Bei der Behandlung der Vibration eines zweiatomigen Moleküls haben wir nach Gleichung (37) nur die Oszillation von  $R$  untersucht. Genau genommen stellen aber Vibration und Rotation eine gekoppelte dreidimensionale Bewegung dar. Die Richtung der Molekülachse wird durch die beiden Polarwinkel  $(\vartheta, \varphi)$  beschrieben. Andererseits haben wir es aber auch wieder mit einem hierarchischen System zu tun: Die Schwingungsbewegung ist deutlich schneller als die Rotation und

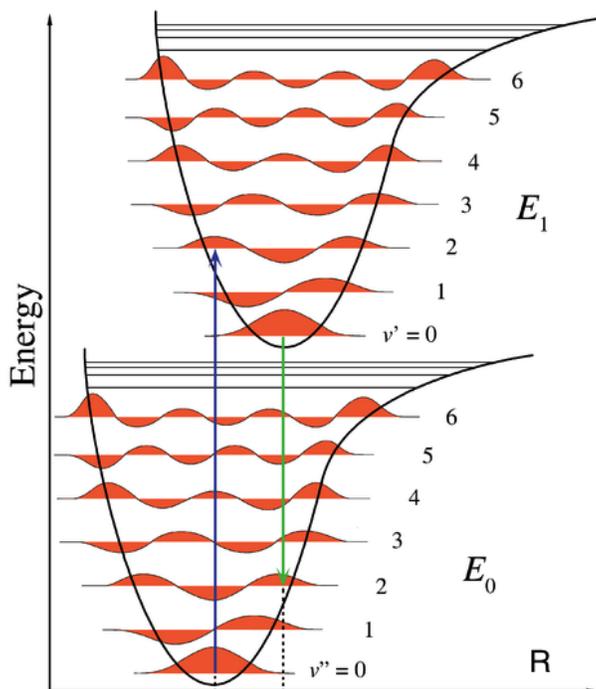


Abbildung 42: Veranschaulichung kombinierter elektronisch-vibratorischer Übergänge: Eine relativ hohe Intensität ist zum Beispiel für den Absorptionsprozess  $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 2$  (blauer Pfeil) und für den Emissionsprozess  $\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 2$  (grüner Pfeil) zu erwarten. Rötlich getönt sind die Vibrationswellenfunktionen zu den beiden Potentialkurven dargestellt.

wir können in guter Näherung eine Produktwellenfunktion

$$\Psi(R, \vartheta, \varphi) = \Psi^V(R) \cdot \frac{Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)}{R} \quad (60)$$

ansetzen. Dies führt zu einer ergänzten Schrödingergleichung der Vibration

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} + V(R) \right] \Psi_\ell^V(R) = E \Psi_\ell^V(R), \quad (61)$$

welche als Parameter die Rotationsquantenzahl  $\ell$  enthält. (Der Term  $\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2}$  wird oft "Zentrifugalpotential" genannt.) Die Rotationsbewegung ist ebenfalls quantisiert, die möglichen Werte sind  $\ell = 0, 1, 2, \dots$ , wobei  $\hbar^2 \ell(\ell+1)$

den Eigenwert des Drehimpulsquadrat-Operators  $L^2$  darstellt. Die Komponente  $m$  des Drehimpulses bezüglich einer bestimmten Achse kann dann die  $2\ell + 1$  Werte  $-\ell, \dots, \ell$  annehmen. Die Energie hängt nicht von dieser "magnetische" Quantenzahl  $m$  ab. In einem Magnetfeld können die Energieniveaus aber als Funktion von  $m$  aufspalten (Erklärung der Bezeichnung). Die Herleitung der Gleichung (61) übersteigt unsere Möglichkeiten, insbesondere die Transformation des Laplaceoperators in Kugelkoordinaten und die Definition der Kugelfunktionen  $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$  soll uns nicht weiter beschäftigen. Rotationspektren sind eine sehr wichtige Methode zur experimentellen Bestimmung von Bindungsabständen in (einfachen) Molekülen.

Die Schrödingergleichung (61) mit Zentrifugalpotential kann wie gewohnt (numerisch) gelöst werden. Die Eigenwerte  $E$  enthalten dann aber auch die Rotationsenergie. Oft wird folgende Näherung verwendet: Man vernachlässigt die  $R$ -Abhängigkeit des Zentrifugalterms und ersetzt  $R$  durch den Gleichgewichtsabstand  $R_e$ . Damit erhält man

$$E \approx E_{vib} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu R_e^2} = E_{vib} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2J}, \quad (62)$$

wobei  $J$  für das Trägheitsmoment des Moleküls (Abstand  $R_e$ ) bezüglich des Schwerpunktes steht. Im Rahmen dieser Approximation bildet man also einfach die Summe der rein vibratorischen Energie  $E_{vib}$  nach Gleichung (37) und der rotatorischen Energie  $E_{rot}$  eines starren 'Hantel-Moleküls'. In der Literatur wird oft die sogenannte Rotationskonstant  $B_e = \frac{h}{8\pi^2 J_e}$  eines Moleküls definiert, womit dann  $E_{rot} \approx hcB_e \ell(\ell + 1)$  gilt. Die Masseinheit von  $B_e$  entspricht einer reziproken Länge, d.h.  $B_e$  wird üblicherweise in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Spektroskopiker lassen dann normalerweise das  $hc$  weg und interpretieren  $\text{cm}^{-1}$  als Energieeinheit ( $8065.48 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ eV}$ ). Unter

<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi> . . . .

sind viele Konstanten zweiatomiger Moleküle aufgelistet, die Originaldaten stammen vor allem aus dem sehr bekannten Buch von K.P. Huber und G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules. Für den Grundzustand von  $\text{H}_2$  findet man  $B_e = 60.85 \text{ cm}^{-1}$  (und  $\omega_e = 4401 \text{ cm}^{-1}$ ) und entsprechend für den angeregten Zustand  $\text{B}^1\Sigma_u^+$   $B_e = 20.02 \text{ cm}^{-1}$  (und  $\omega_e = 1358 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Schwingungskonstante  $\omega_e$  erlaubt die Berechnung der Vibrationsenergien in der harmonischen Näherung  $E_{vib} \approx \omega_e(n + \frac{1}{2})$ , welche normalerweise nur für die tiefsten Zustände einigermaßen stimmt. Die harmonische Näherung geht

von einem quadratischen Potential  $V(r) = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2$  aus und entspricht also dem harmonischen Oszillator. Die 'Federkonstante'  $k$  hängt dann (wie in der klassischen Mechanik) gemäss  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  mit der Kreisfrequenz  $\omega$  (in Hz) zusammen.

**Aufgabe 2)** Berechnen Sie mit dem Programm für den Grundzustand von  $H_2$  zu  $\ell = 0, 1, 2$  und  $5$  die Energien der tiefsten 5 Eigenwerte ( $n=0, 1, \dots, 4$ ) (Vibration und Rotation kombiniert). Überprüfen Sie für jedes  $n$ , wie gut die approximative Formel des starren Rotators  $E_{rot} \approx hcB_e\ell(\ell+1)$  gilt. Welche Werte erhalten Sie für die Rotationskonstante  $B_e$ ? Testen Sie weiter die harmonische Näherung  $E_{vib} \approx \omega_e(n + \frac{1}{2})$  für die Vibration. Welchen Wert  $\omega_e$  erhalten Sie aus den tiefsten beiden Vibrationseigenwerten zu  $\ell = 0$ ?

**Aufgabe 3)** Warum sind  $B_e$  und  $\omega_e$  für den angeregten Zustand  $B^1\Sigma_u^+$  kleiner als für den Grundzustand? Argumentieren Sie rein qualitativ durch Vergleich der Potentialkurven.

**Aufgabe 4)** Wiederholen Sie die Berechnungen aus Aufgabe 2) für den angeregten Zustand  $B^1\Sigma_u^+$ .

**Aufgabe 5)** Wie lassen sich aus (gemessenen) Rotationspektren die Bindungslängen für zweiatomige Moleküle berechnen?

**Aufgabe 6)** Weisen Sie algebraisch nach, dass für das Trägheitsmoment (bezüglich Schwerpunkt)  $J = \mu R_e^2$  gilt. Tipp: Drücken Sie die beiden Distanzen vom Schwerpunkt zu den Kernen durch  $m_1$ ,  $m_2$  und  $R_e^2$  aus.

**Fleiss-Aufgabe 7)** Berechnen Sie für die spontane Emission  $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (Lyman Band) im  $H_2$  Molekül die Photonen-Energien für einige Anfangszustände mit  $\ell' > 0$ . Nach der Auswahlregel  $\Delta\ell = \pm 1$  gibt es jeweils zwei verschiedene Rotationsendzustände. Vergleichen Sie mit den Messwerten in <http://molat.obspm.fr/index.php> und kommentieren Sie. Unterscheiden Sie die absolute Genauigkeit der Photon-Energien und die relative Genauigkeit innerhalb einer Serie zu den gleichen Vibrationszuständen.

Interessant wäre noch die Frage nach den Intensitätsverhältnissen der Spektrallinien bei mehreren möglichen  $\ell''$ -Werten. Dazu müsste man Matrixele-

mente zwischen Rotationszuständen berechnen, was unseren Rahmen sprengt. (Wir haben ja auch auf die Behandlung der Rotationseigenfunktionen verzichtet, da dies zu weit in den Bereich der Drehimpulsalgebra führen würde.

## 13.2 Anregungen für weitere Untersuchungen

Im letzten Abschnitt haben wir als Beispiel das Emissionsspektrum des Lyman-Bandes ( $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ) im  $H_2$  Molekül (teilweise) berechnet. Es gäbe natürlich noch viele weitere angeregte Zustände, die man in ähnlicher Weise untersuchen könnte. Insbesondere waren bis jetzt noch keine  $\Pi$ -Zustände involviert. Hier wäre also noch ein weites Übungsfeld vorhanden. Es wurde schon erwähnt, dass bei homonuklearen Molekülen (ohne elektronischen Übergang) keine Messung von Rotations- oder Schwingungsspektren möglich ist. Mit der raffinierten Technik der Raman-Streuung (von Licht) lassen sich aber doch rein vibratorisch-rotatorische Übergänge indirekt beobachten. Dazu lässt man Laserlicht auf das zu untersuchende Molekülensemble auftreffen. Im gestreuten Licht dominiert die eingestrahlte Primärfrequenz sehr stark. Daneben gibt es aber schwache, leicht verschobene Frequenzanteile, wobei sich die Frequenzverschiebung einem vibratorisch-rotatorischen Übergang im bestrahlten Molekül zuordnen lässt. So betrachtet wäre also die Berechnung von Übergangsfrequenzen zwischen Zuständen zur selben Potentialkurve beim  $H_2$  durchaus sinnvoll.

Weitere elektronische Rechnungen wären zu Ionen wie  $Li^+$ ,  $Be^{++}$  oder zum Molekül-Ion  $HeH^+$  möglich. Es wird angenommen, dass  $HeH^+$  die erste Verbindung war, die sich in der Geschichte des Universums gebildet hat. Wegen der ungleichen Kernladungen besitzt  $HeH^+$  ein elektrisches Dipolmoment und ist damit (direkt) reiner Rotations- oder Vibrationsspektroskopie zugänglich.

Interessant wären auch Übergänge von einem gebundenen (elektronischen) Zustand auf eine dissoziative Potentialkurve. Das Rechenprinzip nach Gleichung (59) bleibt richtig, allerdings kommt es zu einem kontinuierlichen Spektrum, da die Schrödingergleichung (37) für die untere Potentialkurve zu einem ganzen Energiebereich eine Wellenfunktion liefert, welche das dissoziierende Molekül beschreibt. Die Berechnung von ungebundenen Kernbewegungswellenfunktionen ist nach den im Abschnitt 11.2 eingeführten Methoden (Basis oder FFT) möglich. Die Auswertung von Matrixelementen nach Gleichung (59) zwischen gebundenen Vibrationsfunktionen und zeitabhängigen Wellenpaketen müsste noch eingebaut werden. Diese Erweiterung von Q2 wäre ein

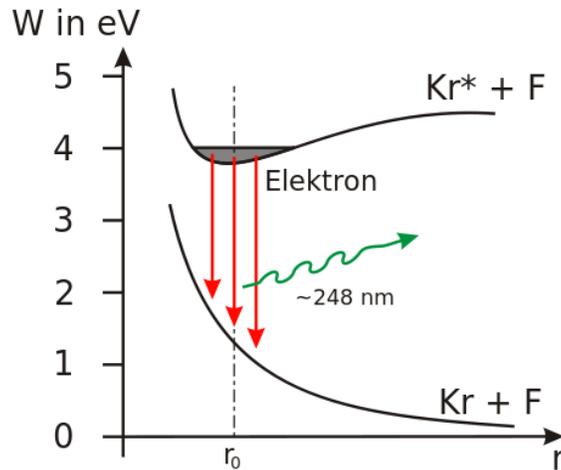


Abbildung 43: Elektronischer Übergang zu einem ungebundenen Zustand am Beispiel KrF (Anwendung beim KrF-Excimerlaser).

dankbares Projekt für 'Programmierer'. Figur 43 zeigt einen entsprechenden Elektronenübergang am Beispiel KrF. In der photolithographischen Herstellung von elektronischen Bauteilen spielen KrF-Laser eine grosse Rolle. (Das neutrale HeH, welches von Nobelpreisträger Wolfgang Ketterle untersucht wurde, besitzt übrigens keinen gebundenen Grundzustand.)

Neben der Berechnung der Zweiteilchenintegrale könnten auch andere rechenintensive Programmteile in FORTRAN oder eine andere Sprache 'übersetzt' werden, da der Python-Interpreter so extrem langsam ist.

## 14 Spin-Bahnkopplung und weitere Ausblicke

Bei der Behandlung des Wasserstoffatoms haben wir die Hauptquantenzahl  $n$  und den Bahndrehimpuls  $l$  zur Klassifizierung von Zuständen verwendet. Der Spin des Elektrons spielte keine Rolle und die (elektronische) Energie  $E_n$  war unabhängig von  $l$ .

Nun ist aber so, dass der Bahndrehimpuls des Elektrons zu einem Magnetfeld führt, mit dem das magnetische Moment des Elektronenspins wechselwirkt und zu einem Drehimpuls  $J$  koppelt. Für  $l > 0$  ergeben sich zwei verschiedene  $J$ -Werte mit leicht unterschiedlicher Energie. So erhält zum Bei-

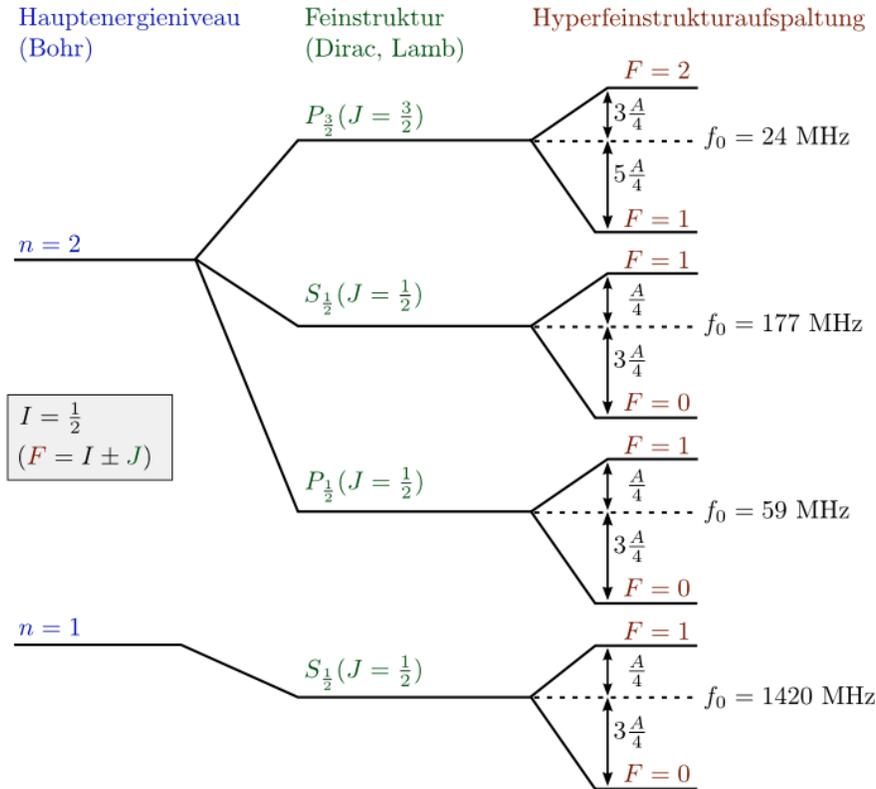


Abbildung 44: Feinstruktur- und Hyperfeinstruktur beim H-Atom. Die Figur ist nicht massstäblich, damit die sehr kleinen Aufspaltungseffekte sichtbar werden.

spiel die berühmte  $H_\alpha$ -Linie ( $3s \rightarrow 2p$ ) eine Doppelstruktur mit einer Aufspaltung  $\Delta\lambda \approx 0.016\text{nm}$  (entspricht ca.  $0.0000453\text{eV}$ ). Übrigens ist es vom Elektron (mit seinem Spin) aus gesehen das Proton, das sich bewegt und zu einem Magnetfeld führt (siehe  $g$ -Faktor in Aufgabe 1)). Eine korrekte (relativistische) Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung übersteigt unsere Möglichkeiten bei weitem. Der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung steigt mit zunehmendem  $Z$  (Kernladungszahl), wird also bei schwereren Elementen immer wichtiger. Die sehr bekannte, gelbe Natriumlinie zeigt zum Beispiel bereits eine Aufspaltung von etwa  $0.6\text{nm}$ . Werfen Sie beim Grillieren etwas Kochsalz in die Glut und erinnern Sie sich daran, dass das intensive gelbe Licht wegen

der Spin-Bahn-Kopplung aus einer Doppellinie besteht.

Neben der Spin-Bahnkopplung gibt es noch weitere relativistische und quantenelektrodynamische Effekte wie zum Beispiel die Lamb-Verschiebung (Lamb shift). In Figur 44 beträgt die Aufspaltung zwischen den Niveaus  $2s_{1/2}$  und  $2p_{1/2}$  etwa  $0.0000044\text{eV}$ . Die Entdeckung dieses Phänomens durch W. Lamb im Jahre 1951 (Nobelpreis 1955) war für die Entwicklung der Quantenelektrodynamik sehr wichtig.

Die Konsequenzen der Wechselwirkung des Kernspins mit dem Magnetfeld der Elektronen nennt man Hyperfeinstruktur. Der elektronische Drehimpuls  $J$  koppelt mit dem Kernspin  $I$  zu einem (ebenfalls quantisierten) Gesamtdrehimpuls  $F$ . Die Aufspaltung des Wasserstoff-Grundzustandes ( $F = 0$  und  $F = 1$ ) beträgt etwa  $5.9 \cdot 10^{-6}\text{eV}$ , was einer Radiofrequenz mit einer Wellenlänge von ca. 21cm entspricht. Diese '21-cm-Linie' hat eine sehr grosse Bedeutung in der Astronomie (Radio-Teleskope, Messung der Dopplerverschiebung). Auf der Hyperfeinstruktur-Energiedifferenz bei  $^{133}\text{Cs}$  beruht die heutige Definition der Einheit Sekunde:

*The second is the duration of 9 192 631 770 periods of the radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of the caesium 133 atom.* (Quelle: Bureau International des Poids et Mesures (Hrsg.): The International System of Units (SI), 8. Auflage 2006)

Der Kernspin des Wasserstoffatoms (ein Proton) beträgt  $I = \frac{1}{2}$ . In einem äusseren Magnetfeld  $B$  kommt es zu einer Aufspaltung nach der z-Komponente  $I_z = \pm\frac{1}{2}$  (Zeemaneffekt). Bei  $B = 1\text{T}$  entspricht diese Energiedifferenz zum Beispiel einer Frequenz von 42.58 MHz. Das medizinische Diagnose-Verfahren MRI (Magnetic Resonance Imaging) beruht auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung (Radiobereich) mit den Kernspin-Übergängen in den Wasserstoffkernen im Körper des Patienten. In Figur 45 ist eine MRI-Aufnahme eines Kniegelenkes zu sehen, welche feine Details im weichen Gewebe erkennen lässt. Im Gegensatz zur Röntgendiagnostik kommt es bei MRI-Aufnahmen nicht zu einer Belastung mit ionisierender Strahlung.

**Aufgabe 1** Stellen Sie sich auf den Standpunkt des Elektrons (Grundzustand) im Bohr'schen Atommodell für das H-Atom. Berechnen Sie die Magnetfeldstärke  $B$ , welche das (scheinbar) kreisende Proton am Ort des Elektrons erzeugt. Verwenden Sie die bekannte Formel  $B = \frac{\mu_0 I}{2r}$  für einen Kreis-



Abbildung 45: MRI-Aufnahme eines Kniegelenkes.

strom und brauchen Sie das Bohr'sche Modell zur Berechnung der Stromstärke  $I$ . Berechnen Sie damit die Feinstrukturaufspaltung für den  $2p$  Zustand des H Atoms. Die Energiedifferenz ergibt sich mit Hilfe des magnetischen Momentes  $g\mu_B$  als  $\Delta E = Bg\mu_B\Delta J$ . (Bohrmagneton  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \approx 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$ , Lande- $g$ -Faktor  $g \approx 2$ ,  $\Delta J = 1$  zwischen  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$ )

Resultat und Kommentar:  $B \approx 0.39 \text{ T}$ ,  $\Delta E \approx 0.00045 \text{ eV}$ . Der Wert für die Energieaufspaltung stimmt erstaunlich gut, wenn man bedenkt, dass das (falsche) Bohr'sche Modell verwendet wurde. Bemerkenswert ist noch, dass die Feldstärke  $B$  (im H-Atom) in der gleichen Grössenordnung liegt, wie bei einem MRI-Tomographen. Der  $g$ -Faktor kann hier nicht begründet werden.

## 15 Schlusswort und Dank

Das Lernsoftwareprojekt Q2 ist während eines Weiterbildungsurlaubs im 1. Semester 2014/2015 entstanden. Folgenden Personen und Institutionen möchte ich herzlich danken:

- Der Erziehungsdirektion des Kantons Bern für die grosszügige und motivierende Ermöglichung eines Bildungsurlaubes
- Herrn Rektor D. Lingg, Präsident der Ausschusses Bildungsurlaube, für die wohlwollende Beurteilung meines Projektes
- Herrn Leonhard Cadetg, Rektor am Gymnasium Biel-Seeland, für seine organisatorische Unterstützung
- Prof. M. Jungen, Uni Basel, für seine Freundschaft und unzählige, lehrreiche Gespräche
- Dem New Media Center der Uni Basel, insbesondere Dr. Th. Lehmann für Tipps bezüglich Lernsoftware
- Prof. J. Jourdan, Uni Basel für didaktische und fachliche Rückmeldungen
- Meinen Kolleginnen und Kollegen am Gymnasium Biel-Seeland für die Vertretungen während meiner Weiterbildung und für das erfreuliche Arbeitsklima während den letzten 22 Jahren

Hoffentlich findet Q2 die eine oder andere sinnvolle Anwendung an den Berner Gymnasien oder an anderen Bildungsinstitutionen im deutschsprachigen Raum. Eine englische Version ist geplant, wird aber bis zum Abschluss meines Urlaubsemesters nicht in Angriff genommen. Für Rückmeldungen und Hinweise auf Fehler bin ich dankbar.

Martin Lehner, Gymnasium Biel-Seeland, Schweiz,  
martin.lehner@gymbiel-seeland.ch



14	Eindimensionaler Potentialtopf	
	<a href="http://de.wikipedia.org/wiki/Teilchen_im_Kastenmediaviewer/Datei:Waves_in_Box.svg">http://de.wikipedia.org/wiki/Teilchen_im_Kastenmediaviewer/Datei:Waves_in_Box.svg</a>	
	<a href="http://de.wikipedia.org/wiki/Teilchen_im_Kastenmediaviewer/Datei:Infinite_potential_well.svg">http://de.wikipedia.org/wiki/Teilchen_im_Kastenmediaviewer/Datei:Infinite_potential_well.svg</a>	20
15	Tunneleffekt	
	<a href="http://de.wikipedia.org/wiki/Tunneleffektmediaviewer/Datei:TunnelEffektKling1.png">http://de.wikipedia.org/wiki/Tunneleffektmediaviewer/Datei:TunnelEffektKling1.png</a>	22
16	Wellenfunktionen des Wasserstoffatom	
	<a href="http://www.oebv.at/sixcms/media.php/229/Tabelle2027.554915.jpg">http://www.oebv.at/sixcms/media.php/229/Tabelle2027.554915.jpg</a>	
	<a href="http://2.bp.blogspot.com/-Lgs1IvNcoGQ/Ub7R-zzfoGI/AAAAAAAAAD9E/1vziTBeLQxs/s1600/WF_hydrogen.E.jpg">http://2.bp.blogspot.com/-Lgs1IvNcoGQ/Ub7R-zzfoGI/AAAAAAAAAD9E/1vziTBeLQxs/s1600/WF_hydrogen.E.jpg</a>	24
17	Vektor in verschiedenen ONB	26
18	Legendre-Polynome	
	<a href="http://de.wikipedia.org/wiki/Legendre-Polynommediaviewer/Datei:Legendrepolynome6.svg">http://de.wikipedia.org/wiki/Legendre-Polynommediaviewer/Datei:Legendrepolynome6.svg</a>	28
19	Stufenfunktion in Legendrepolynome entwickelt	
	<a href="http://i.stack.imgur.com/JS1V5.jpg">http://i.stack.imgur.com/JS1V5.jpg</a>	29
20	Eingabemöglichkeiten für elektronische Rechnungen	36
21	Grafik-Beispiel einer Wellenfunktion (2s H-Atom)	38
22	Grafik-Beispiel einer p-Wellenfunktion (3p H-Atom)	39
23	Berechnete Potentialkurve zu $H_2^+(^2\Sigma_g^+)$	41
24	Elektronische Wellenfunktion zum Grundzustand von $H_2$	42
25	Elektronenspin, W. Pauli	
	<a href="http://www.magiccalc.net/scienceandmysteries/index.htm">http://www.magiccalc.net/scienceandmysteries/index.htm</a>	
	<a href="http://de.wikipedia.org/wiki/Wolfgang_Paulimediaviewer/File:Pauli.jpg">http://de.wikipedia.org/wiki/Wolfgang_Paulimediaviewer/File:Pauli.jpg</a>	43
26	Eingabebeispiel für eine Berechnung am Heliumatom.	46
27	Spektren von He und H	
	<a href="http://www.astronomynotes.com/light/hehybig.gif">http://www.astronomynotes.com/light/hehybig.gif</a>	48
28	Menu für die graphische Darstellung	50
29	Vergleich von Triplett- und Singulett-Wellenfunktionen	51
30	Wellenfunktion $He(1s2p_x)$	52
31	Potentialkurve zum Grundzustand von $H_2$	55
32	Potentialkurven zu $^1\Sigma_g^+$ und $^1\Sigma_u^+$ ( $H_2$ )	56
33	Eingabebeispiel für die Berechnung von Vibrationszuständen.	57
34	Momentaufnahme eines bewegten Wellenpaketes	63
35	Eingabeparameter für die Wellenpaket-Dynamik.	64
36	Eingabebeispiel Dipolmatrixelemente (H-Atom)	69
37	Eingabebeispiel Dipolmatrixelemente (He-Atom)	69
38	Spektrum zum Lyman-Band	
	<a href="http://molat.obspm.fr/index.php">http://molat.obspm.fr/index.php</a>	71
39	Übergangmoment-Funktion (Lyman-Band)	73

40	Eingabebeispiel (Übergangsmoment, Vibration) . . . . .	74
41	Übergangsraten Lyman-Band . . . . .	75
42	Kombinierte elektronisch-vibratorische Übergänge <a href="http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Franck-Condon-diagram.png">http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Franck-Condon-diagram.png</a> . . . . .	76
43	Übergang zu einem ungebundenen Zustand <a href="http://de.wikipedia.org/wiki/Excimerlasermediaviewer/File:øbergang_KrF-Excimer.svg">http://de.wikipedia.org/wiki/Excimerlasermediaviewer/File:øbergang_KrF-Excimer.svg</a> . . . . .	80
44	Feinstruktur- und Hyperfeinstruktur beim H-Atom <a href="http://de.wikipedia.org/wiki/Feinstruktur_(Physik)mediaviewer/File:Hydrogen-Fine-Hyperfine-Levels.svg">http://de.wikipedia.org/wiki/Feinstruktur_(Physik)mediaviewer/File:Hydrogen-Fine-Hyperfine-Levels.svg</a> . . . . .	81
45	MRI-Aufnahme eines Kniegelenkes <a href="http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/61/Knie_mr.jpg">http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/61/Knie_mr.jpg</a> . . . . .	83

## Literatur

- [1] Joachim Grehn und Joachim Krause, *Metzler Physik, für die gymnasiale Oberstufe*, ISBN-10:3-507-10700-7 , 1998
- [2] Haken Hermann und Wolf Hans Christoph, *Atom- und Quantenphysik*, ISBN 978-3-642-18519-9 , 2004 (8. Auflage)
- [3] Haken Hermann und Wolf Hans Christoph, *Molekülphysik und Quantenchemie*, ISBN-10 3-540-30314-6 , 2005 (5. Auflage)
- [4] Taketa Hiroshi, Huzinaga Sigeru, O-ohata, Kiyosi *J. Phys. Soc. of Japan*, **21** , 2313 (1966)
- [5] Hans Primas und Ulrich Mller-Herold, *Elementare Quantenchemie*, ISBN-978-3-519-13500-5 , 1990