

Vorlesung: Atom- und Molekülphysik

Prof. Dr. V. Kempter

26. Juli 1995

Inhaltsverzeichnis

1	Näherungsmethoden der QM	5
1.0.1	Zeitabhängige Störungen:	5
1.1	Hellmann-Feynman Theorem	10
2	Modelle zur Atom- und Molekülstruktur	11
2.1	Zentralfeldnäherung von Atomen	11
2.2	Born-Oppenheimer-Näherung	23
2.3	Die Molekül-Orbital-Methode	33
2.3.1	Einleitung	33
2.3.2	Molekül-Orbital-Methode	33
2.3.3	Korrelationsdiagramme	37
3	Übergänge in Molekülen	43
3.1	Elektronische Übergänge in Molekülen	43
3.2	Augerübergänge	47
3.3	Photoionisation	47
4	Spektroskopie an Molekülen auf Oberflächen	49
4.1	MIES:	49
4.2	Molekülspektroskopie an Adsorbaten	55
4.2.1	Qualitative Überlegung zum Aussehen der Elektronen-Spektren	56
5	Streuphysik der Atome und Moleküle	59
5.1	Klassifikation der Streuprozesse:	61
5.2	Klassische Behandlung der Potential-Streuung	63
5.2.1	Verlauf der klassischen Ablenkefunktion als Funktion von $ \theta $	64
5.2.2	Kleinwinkel / Hochenergie-Näherung	66
5.3	Quantenmechanische Behandlung der Potentialstreuung	71

5.3.1	Partialwellenmethode	72
5.3.2	Halbklassische Behandlung der Potential-Streuung	73
5.3.3	Atom-Atom-Streuung bei thermischer Energie (semiklassische Behandlung	75
5.3.4	Näherungsmethoden (Born'sche-Näherung)	75
5.4	Ionen-Oberflächen-Streuung (ISS)	82
5.5	Inelastische Streuprozesse	87
5.5.1	Allgemeine Grundlagen:	87
5.5.2	Landau-Zener-Näherung	91
5.5.3	Symmetrischer Ladungsaustausch	93
5.5.4	Elektronische Anregung	96
6	Elektronen-Emission bei Ionen-Festkörper-Stößen	101
6.1	Einleitung	101
6.2	Experimenteller Aufbau	102
6.3	Ergebnisse:	104
6.4	Theoretische Behandlung der Ion-OF-Stöße	104
6.5	Exponentieller Zerfall angeregter Zustände	106
7	Inelastische Molekülstöße mit OF	113
7.1	Dynamik des Stoßprozesses	113
7.2	Dissoziative Neutralisation vor der Oberfläche	113
7.3	Experimentelle Untersuchung	114
7.3.1	Experimenteller Aufbau	114
7.4	Messungen und Interpretationen	115

Bemerkung:

Leider fehlen mir die ersten Vorlesungen, so daß es zu Problemen mit der Nummerierung kommen kann. Ich versuche die fehlenden Vorlesungen zu ergänzen.

Kapitel 1

Näherungsmethoden der QM

1.0.1 Zeitabhängige Störungen:

Bei diesem Abschnitt fehlt noch etwas !

$$\text{Störoperator: } H'_w(\vec{x}, t) = V(\vec{x}) \cdot \cos(\omega t)$$

$$a_k(t) = \frac{-i}{\hbar} \int_{t=0}^t dt' H_{km}(t') \exp(i\omega_{km}t')$$

$$H_{km}(t) = \langle \psi_k | H | \psi_m \rangle = \langle \psi_k | V | \psi_m \rangle \cos(\omega t)$$

$$|a_k(t)|^2 = \frac{|V_{km}|^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}(\omega_{km} - \omega)t\right)}{(\omega_{km} - \omega)^2}$$

Integration über die Bandbreite des Lasers.

Definition: Zahl der Frequenzen in $d\omega$: $\rho(\omega) \cdot d\omega$.

$$\Rightarrow P_k(t) = \sum_w \frac{|V_{km}|^2}{\hbar^2} \cdot \int_{-\omega}^{\omega} d\omega \rho(\omega) \frac{\sin^2(\dots)}{(\dots)}$$

$$\Rightarrow P_f(t) = \frac{\pi}{2\hbar^2} |V_{km}|^2 \cdot \rho(\omega) \cdot t$$

$$R_{m \rightarrow f} = \frac{P_f}{t} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |V_{km}|^2 \rho(\omega)$$

Der Vergleich dieser Lösung mit der früheren goldenen Regel ergibt einen Unterschied im Vorfaktor.

Diese Unterschiede lassen sich wie folgt erklären:

(a): ρ ist hier Frequenzdichte und nicht Energiedichte.

(b): Der Faktor $\frac{1}{2}$ kommt durch die Betrachtung von $\cos(\omega t)$.

Beispiel: Photoionisation von Atomen

Eine Skizze der Versuchs ist an Abb.1.1 dargestellt.

siehe *B. J. Kap 4.8*

H' ist das Strahlungsfeld der UV-Quelle.

$$H' = \frac{e}{2mc} \left(\vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A} \right)$$

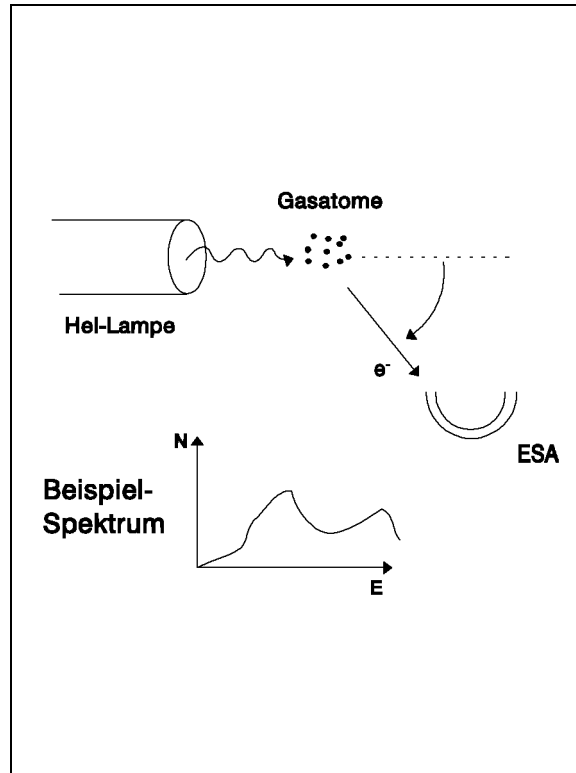


Abbildung 1.1: Photoemission von Atomen

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \exp(-i\omega t + i\vec{k}\vec{r}) \text{ und } \vec{p} = -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \dots, \frac{\partial}{\partial z}\right)$$

UV-Bereich, deshalb ist die Dipolnäherung möglich: \vec{A} wird im Bereich der Ausdehnung des Atoms als konstant angenommen.

$$\frac{e}{2mc} \langle \vec{A}\vec{p} + \vec{p}\vec{A} \rangle \approx \frac{e}{mc} \vec{A}(\vec{p})$$

Beachte: \vec{p} wirkt nur auf ψ , da \vec{A} über das Atom konstant ist.

$$\Rightarrow \text{Goldene Regel: } R_{i \rightarrow f} \propto \left(\frac{e}{mc}\right)^2 |\vec{A}_0 \langle \psi_f | \nabla \psi_i \rangle|^2$$

Betrachte ein wasserstoffartiges Atom:

Der Anfangszustand sei der Grundzustand: $\psi_i = \psi_{100} = \psi_{1s}$

Der Endzustand ψ_f ist die Lösung der SGL mit positiver Energie (kont. Eigenwert).

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} - \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m}\right) \psi_f = 0 \text{ mit: } \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} = E_{1s} + \hbar\omega \text{ (Energieerhaltung)}$$

Ist die Energie groß so gilt: $V \ll \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m}$, d.h. man kann das Potential vernachlässigen und man betrachtet ein freies Teilchen. Daraus folgt:

$$\psi_f = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k}_f \cdot \vec{r})$$

Also bleibt das folgende Matrixelement auszurechnen, wobei $\hat{\epsilon}$ die Polarisation der Lichtquelle charakterisiert.

$$M_{if} \propto \int d^3\vec{r} \exp(i\vec{k}_f \vec{r}) \cdot \hat{\epsilon} \nabla \psi_{100}$$

Beispiel: Photoemission von Oberflächen

Eine Skizze ist in Abb.1.2 dargestellt.

Die Geometrie des Systems bezüglich eines Koordinatensystems ist in Abb.1.3 zu sehen:

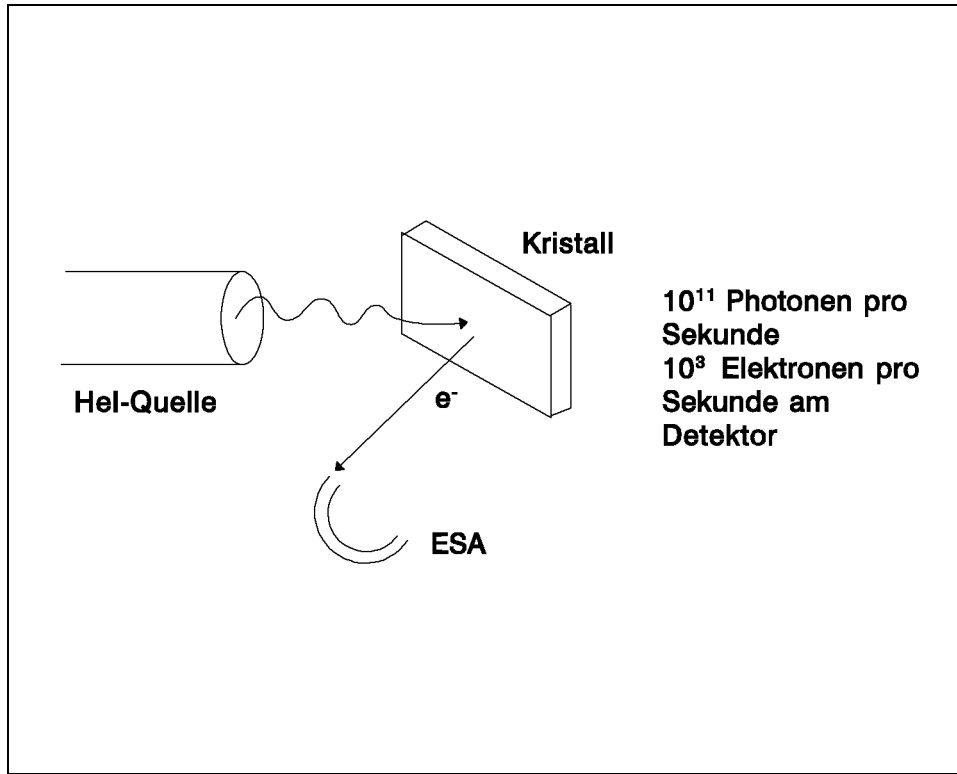


Abbildung 1.2: Photoemission von Oberflächen

Die (yz)-Ebene wird aufgespannt durch den Photonen-Strahl und den Strahl der emittierten Elektronen.

ψ_f muß eine gerade Symmetrie bezügl. $x \rightarrow -x$ haben, denn sonst wird die Intensität am Analysator null.

ψ_i wird eingeteilt durch das Verhalten bei Reflexion ($x \rightarrow -x$) nach gerader, ungerader Symmetrie.

Damit $M_{if} = \vec{A} \langle \psi_i | \nabla \psi_f \rangle$ nicht verschwindet, darf sich M_{if} bei $x \rightarrow -x$ nicht ändern.

(1): $\vec{A} \parallel$ (Spiegelebene yz) (p-polarisiertes Licht):

$$\vec{A} \langle \psi_f | \nabla \psi_i \rangle = A_0 \left\{ \cos \theta \langle \psi_f | -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \psi_i \rangle + \sin \theta \langle \psi_f | -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \psi_i \rangle \right\}$$

Daraus folgt: ψ_i muß gerade Symmetrie haben, weil sich $\frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ bei $x \rightarrow -x$ nicht ändert.

(2): $\vec{A} \perp$ yz-Ebene (s-polarisiertes Licht):

$$\vec{A} \langle \psi_f | \nabla \psi_i \rangle = A_0 \langle \psi_f | \frac{\partial}{\partial x} \psi_i \rangle$$

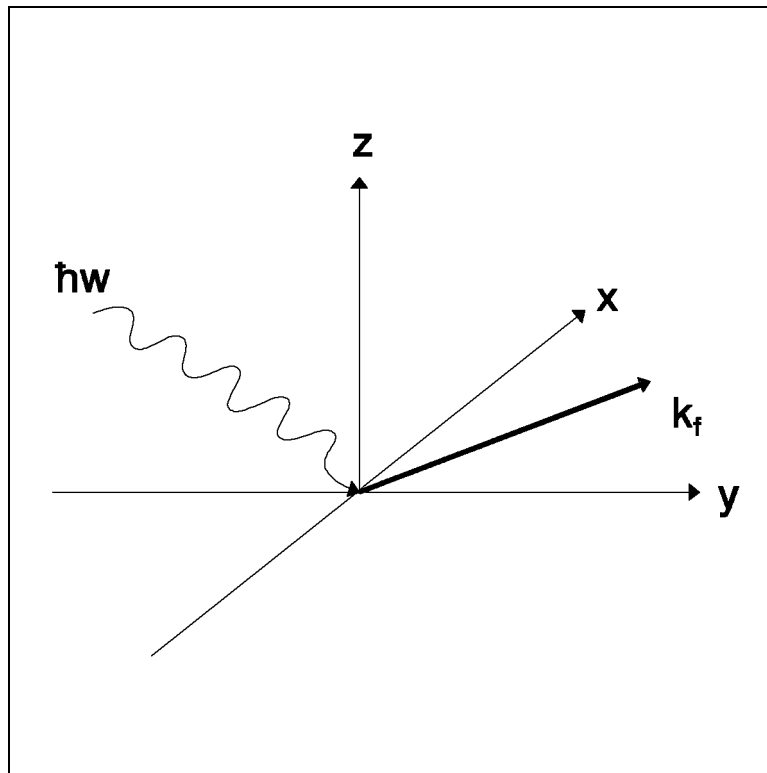


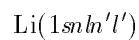
Abbildung 1.3: Geometrie der Versuchsanordnung

Wegen $\frac{\partial}{\partial x} \rightarrow -\frac{\partial}{\partial x}$ bei $x \rightarrow -x$, also ungerade Symmetrie muß ψ_i ungerade Symmetrie haben.

Dieses ist die Grundlage für die winkelaufgelöste Photoelektronen Spektroskopie.

Angle-Resolved-UPS (ARUPS)

Beispiel: Abregung hochangeregter Li-Zustände



Es gibt folgende Abregungsmöglichkeiten:

1. Emission von Strahlung.
2. Augerprozeß (Autoionisation).

Der Verlauf der Ausbeuteraten ist in Abb.1.4 zu sehen:

Untersuchung der Prozesse:

1. Fluoreszenzausbeute $R_\gamma \sim \nu^3 |\langle f | \vec{r} | i \rangle|^2$ Modell: wasserstoffähnliche Zustände. Daher gilt:

(a)

$$e_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 m_e}{\hbar^2 n^2} \Rightarrow \nu \propto Z^2$$

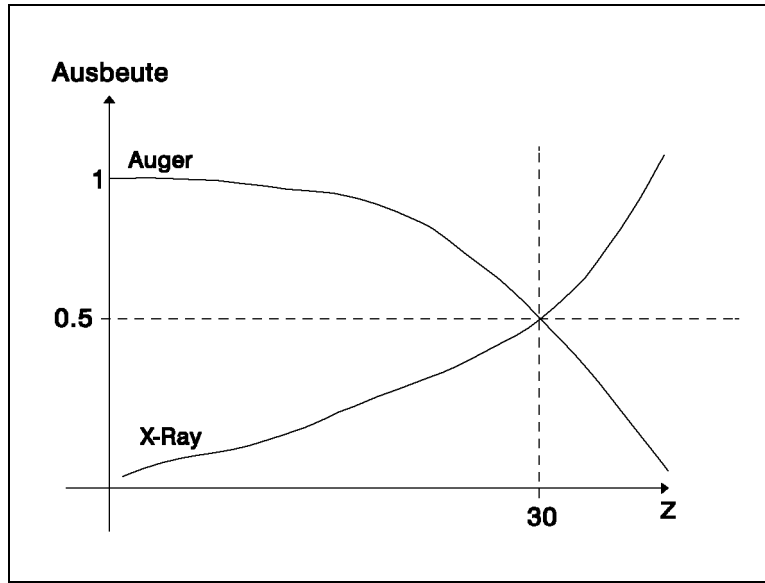


Abbildung 1.4: Ausbeute

- (b) Dipolmatrixelement verhält sich wie $\langle i|\vec{r}|i\rangle$ oder $\langle f|\vec{r}|f\rangle$
 Mit $|nl\rangle$ folgt:

$$\langle r \rangle = \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)] \frac{a_0}{Z} \quad \text{mit } \langle r \rangle : \text{mittlere Ausdehnung von } |\vec{r}| \text{ bezüglich } |nl\rangle$$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \langle i|\vec{r}|f\rangle \propto \frac{1}{Z} \\ &\Rightarrow R_\gamma \propto Z^6 \cdot \frac{1}{Z^2} \propto Z^4 \Rightarrow \\ &\quad \underline{R_\gamma = a \cdot Z^4} \end{aligned}$$

2. Rate für die Augerabregung:

$$R_{Auger} \propto |\langle f | \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} |i\rangle|^2$$

Die beteiligten Elektronenlokalisierungen haben eine Ausdehnung von $\sim a_0$ und ist unabhängig von Z .

$$|\langle \psi_i | \vec{r} | \psi_i \rangle| \sim a_0$$

Der mittlere Abstand ist ebenfalls von der Größenordnung a_0 .

$$\Rightarrow \text{Wechselwirkung: } \frac{e_1 e_2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{a_0}$$

d.h. $\langle f | \frac{1}{r_{ij}} |i\rangle$ und damit die Augerrate ist ebenfalls unabhängig von Z .

$$R_{Auger} \simeq b$$

$$y = \frac{R_\gamma}{R_\gamma + R_{Auger}} = \frac{aZ^4}{b + aZ^4}$$

1.1 Hellmann-Feynman Theorem

siehe *Atkins, Kap. 8*

Problem: gegeben $H(\lambda)$ Beispiele:

- [1] λ : Kernabstand von zweiatomigen Molekülen.
- [2] λ : Feldstärke eines elektromagnetischen Feldes.

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen der SGL sind folgende: $E(\lambda), \psi(\lambda)$

Frage: Wie hängt $E(\lambda)$ von λ ab?

Hellmann-Feynman Theorem:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle$$

Begründung: Mit λ und $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$ folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \lambda} &= \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} | H | \psi \right\rangle + \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle + \langle \psi | H | \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \rangle \\ &= E \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} | \psi \right\rangle + \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle + E \left\langle \psi | \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle \\ &= E \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle \end{aligned}$$

Anwendung:

$$H(\lambda) = H^0 + \lambda x \Rightarrow \frac{\partial H}{\partial \lambda} = x$$

$\Rightarrow \frac{\partial E}{\partial \lambda}$ ist gleich dem Erwartungswert von x gebildet mit den exakten Eigenfunktionen des Systems.

Bemerkungen:

1. Das Problem müßte vollständig gelöst sein, um die exakten Eigenfunktion zu erhalten.
2. Das Hellmann-Feynman Theorem gilt nicht für Nicht-Diagonal Elemente.

Kapitel 2

Grundlegende Modellvorstellungen zur Atom- und Molekülstruktur

2.1 Zentralfeldnäherung von Atomen

Betrachte Z -fach geladenen Kern mit 2 Elektronen (siehe Abb.2.1).
Es gilt folgende Schrödinger-Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{2\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Modell unabhängiger Teilchen

$$H = H^0 + H'$$

$$H^0 = H_1 + H_2$$

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1}$$

$$H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2}$$

$$H' = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}}$$

$H^0\psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E^0\psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Diese Gleichung kann in zwei Teilprobleme H_1 und H_2 separiert werden:

$$\begin{cases} \psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \quad (\text{A}) \\ E^0 &= E_{n_1} + E_{n_2} \end{cases}$$

$$\text{mit } E_{n_1} = \frac{z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{2n_1^2}$$

Feststellung: Wir vertauschen die beiden Elektronen:

$$\psi^0(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1) \quad (\text{B})$$

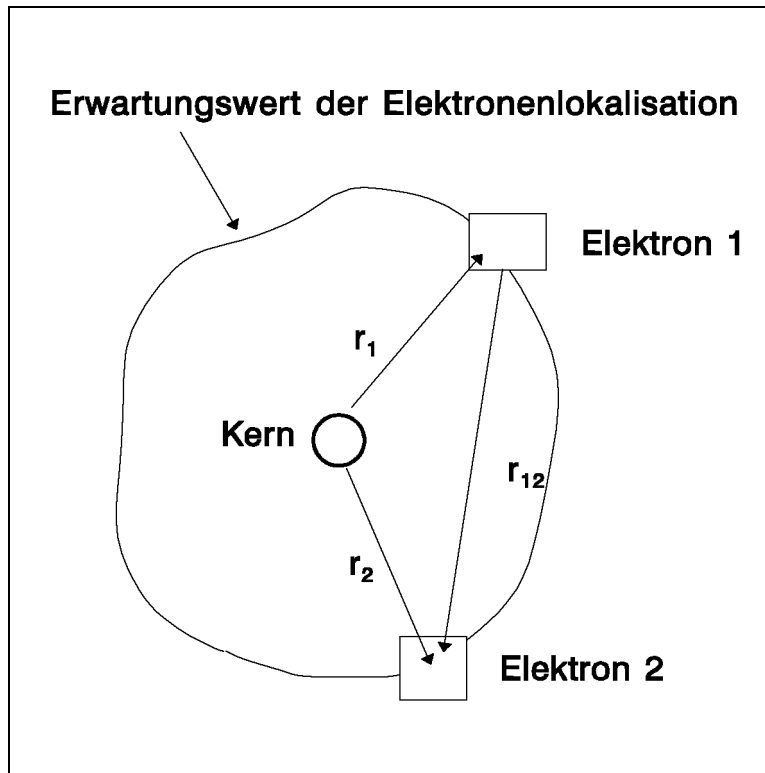


Abbildung 2.1: Atom mit zwei Elektronen

(A) und (B) sind entartete Zustände zur Gesamtenergie.
Man wähle:

$$\psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \pm \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1))$$

Diese Zustände tragen folgende Bezeichnungen:

ψ_+ : Para-Zustände.

ψ_- : Ortho-Zustände.

Konkret:(Unter Anwendung der Störungsrechnung)

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \psi_{100}(\vec{r}_2) \psi_{nlm}(\vec{r}_1)) \quad n \geq 2$$

$$E_n^0 = \frac{4e^4 m}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{n^2} \right]$$

Störungsrechnung für entartete Zustände:

Verwende Eigenfunktionen in deren Darstellung H' diagonal wird, dann kann die Störung als Erwartungswert des Störoperators mit den korrekten Eigenfunktionen nullter Ordnung bestimmt werden.

Fazit: H^0 vertauscht mit dem Permutationsoperator P_{12}

$$[H^0, P_{12}] = 0$$

d.h. wir können simultane Eigenfunktionen zu H^0 und P_{12} finden.

Außerdem vertauscht auch H' mit dem Permutationsoperator.

Daher sind die ψ_{\pm} die korrekten Eigenfunktionen nullter Ordnung, mit denen H' diagonal wird.

Störungsrechnung:

Die Energie der Zustände ψ_{\pm} , also der Para(+)- bzw. Ortho(-)-Zustände unterscheiden sich um die Differenz der Erwartungswerte $\langle \psi_{+} | H' | \psi_{+} \rangle$ und $\langle \psi_{-} | H' | \psi_{-} \rangle$. Das Termschema ist in Abb.2.2 zu sehen:

Die Ortho-Zustände liegen immer unter den Para-Zuständen.

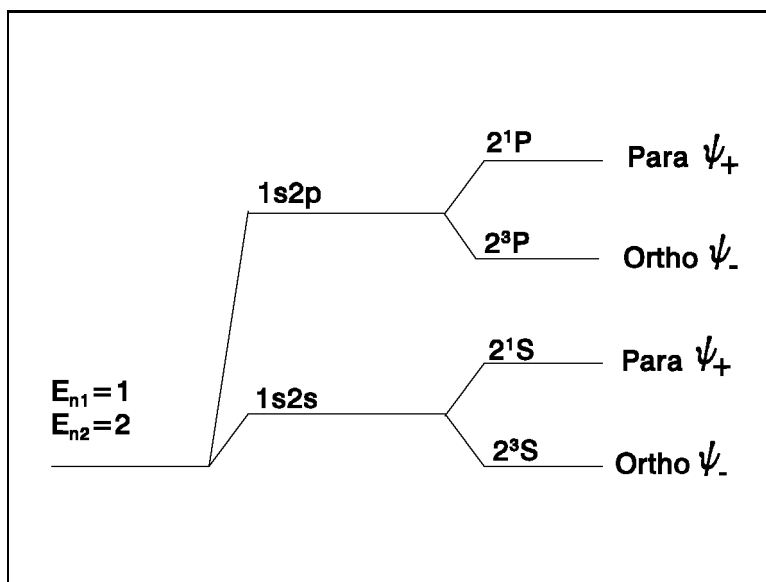


Abbildung 2.2: Aufspaltung eines 2-Elektronen Atoms

Para: symmetrische Ortsfunktion ψ_{+} .

⇒ Spinfunktion muß antisymmetrisch sein (Pauli-Prinzip).

Ortho: antisymmetrische Ortsfunktion ψ_{-} .

⇒ Spinfunktion muß symmetrisch sein (Pauli-Prinzip).

Wir berechnen $|\psi_{+}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$ und $|\psi_{-}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$ für $\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$:

$$|\psi_{+}|^2 \rightarrow 2|\psi_1(r)||\psi_2(r)|$$

$$|\psi_{-}|^2 \rightarrow 0$$

Im Mittel sind die ψ_{-} also weiter voneinander entfernt, aber

$$H' \propto \frac{e^2}{r_{12}}$$

ist besonders groß wenn $\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$.

Daher gilt: Die Beiträge zur Störung kommen aus dem Bereich $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$. In diesem Bereich verschwindet aber ψ_- . Daher ist der Beitrag zur Störung ($\langle \psi_{\pm} | H' | \psi_{\pm} \rangle$) für alle ψ_- -Zustände kleiner als für die ψ_+ -Zustände.

Daraus folgt folgende Regel:

Hundt'sche Regel: Je größer der Gesamtspin S ist, d.h. je symmetrischer die Spinfunktion ist, desto antisymmertischer muß nach dem Pauli-Prinzip der zugehörige Raumanteil der Zustände sein und desto geringer ist nach dem obigen Argument die Energie des Zustandes.

Zentralfeldnäherung für He-Atome: Trick: Zerlegung von H' wie folgt:

- zum zentralen Anteil

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i}$$

kommt hinzu:

- Zentraler Anteil $U(\vec{r}_i)_j$ von

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}}$$

Daraus folgt:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + U(\vec{r}_1) + U(\vec{r}_2)$$

wähle $U(r_i)$ so, daß

$$H' = \left\{ -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right\} - U(\vec{r}_1) - U(\vec{r}_2)$$

wobei H' möglichst klein sein soll.

Wie sieht $U(\vec{r}_1)$ aus ?

Der Effekt vom jeweils anderen Elektron ist die teilweise Vorabschirmung.

$$\text{Vermutung: } U(r_i) = -\frac{(z - \sigma)e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i}$$

Definition: $Z_{eff}(r_i)$ heißt effektive Kernladung mit $Z_{eff} = (Z - \sigma)$.

$$\Rightarrow U(r_i) = -\frac{Z_{eff}e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i}$$

Grenzfälle für $Z_{eff}(r)$:

- kleine r : $Z_{eff} \rightarrow Z$
- große r : $Z_{eff} \rightarrow Z - 1$

Die sonstigen Werte liegen dazwischen. (siehe Abb.2.3)

Bei mittleren r spielt die Elektronenlokalisierung eine wichtige Rolle.

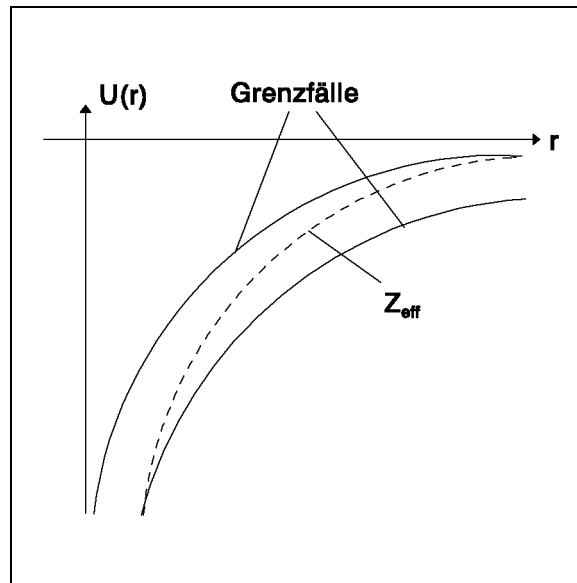


Abbildung 2.3: Zentralfeld-Potential

Hartree-Methode:

Zunächst: Vernachlässigung $[H, P_{12}] = 0$,
sonst: Hartree-Fock s.2.1.3 und nur zwei Elektronen.

$$H = H_1(\vec{r}_1) + H_2(\vec{r}_2) + H'(\dots|\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2|\dots)$$

Gesucht: Beste Versuchsfunktionen

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2)$$

Rezept: Suche das Minimum von $H[\psi]$ bezüglich ψ_1 .

$$H[\psi] = \langle \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | H_1 + H_2 + H' | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle$$

Forderung: $\delta H[\psi] = 0$

Betrachte z.B. Variation von $H[\psi]$ bezüglich ψ_1 :

$$\psi \rightarrow \psi + \delta\psi \quad (\psi_1 \rightarrow \psi_1 + \delta\psi_1)$$

$$\begin{aligned} & \overbrace{\langle \delta\psi_1\psi_2 | H_1 + H_2 + H' | \psi_1\psi_2 \rangle}^{\text{Var. des Zählers}} + \overbrace{\langle \delta\psi_1\psi_2 | \psi_1\psi_2 \rangle}^{\text{Var. des Nenners}} H_\psi \\ & + \langle \psi_1\psi_2 | \dots | \delta\psi_1\psi_2 \rangle + \langle \psi_1\psi_2 | \delta\psi_1\psi_2 \rangle = 0 \\ & \Rightarrow \langle \delta\psi_1 | \langle \psi_2 | H_1 + H_2 + H' - H_\psi | \psi_2 | \psi_1 \rangle = 0 \end{aligned}$$

Dieses ist für beliebige $\langle \psi_1 |$ nur erfüllt, wenn

$$\langle \psi_2 | H_1 + H_2 + H' | \psi_2 \rangle | \psi_1 \rangle = 0$$

mit: $\langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle = E_2$ folgt:

$$(H_1 + \langle \psi_2 | H' | \psi_2 \rangle) | \psi_1 \rangle = (H_\psi - E_2) | \psi_1 \rangle$$

und mit $E_1 + E_2 = H_\psi$ folgt:

$$(H_1 + \langle \psi_2 | H' | \psi_2 \rangle) | \psi_1 \rangle = E_1 | \psi_1 \rangle$$

Diskussion:

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | H' | \psi_2 \rangle &= \int d\tau_2 e^2 \psi_2^* \psi_2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \\ &= \int d\tau_2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\psi_2|^2}{r_{12}} \end{aligned}$$

$e^2 |\psi_2|^2 d\tau_2$ ist der Landungsbeitrag des Elektrons 2, das sich im Volumenelement $d\tau_2$ befindet im Abstand r_{12} von τ_1 .

Daraus folgt:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\psi_2|^2}{r_{12}}$$

ist der Beitrag zur Elektron-Elektron Abstoßung, der vom Volumenelement $d\tau_2$ herrührt.

Technisch:

$$j, i = 1, 2 \quad \left\{ H_i \langle \psi_j^{(n-1)} | H' | \psi_j^{(n-1)} \rangle \right\} | \psi_i^{(n)} \rangle = E_i^{(n)} | \psi_i^{(n)} \rangle$$

für jedes der beiden Elektronen.

1. Schritt: physikalisch vernünftiger Ansatz für $V^{(0)}(\vec{r}_1) = \langle \psi_2^{(0)} | H' | \psi_2^{(0)} \rangle$.

2. Schritt:

$$\left(H_1 + V^{(0)}(\vec{r}_1) \right) | \psi_1^{(1)} \rangle = E_1^{(1)} | \psi_1^{(1)} \rangle$$

3. Schritt: Analog für zweites Elektron.

4. Schritt: Berechnung eines verbesserten Wertes

$$V^{(1)}(r_i) = \langle \psi_j^{(1)} | H' | \psi_j^{(1)} \rangle$$

5. Schritt: Lösung der 1 Teilchen-SGL für $\psi_i^{(2)}(\vec{r}_i)$.

...

Diskussion der $\psi_i(\vec{r}_i)$:

Der Winkelanteil der ψ_i läßt sich nur abseparieren, wenn $V(\vec{r}_i)$ kugelsymmetrisch ist, d.h. $V(\vec{r}_i) = V(|\vec{r}_i|)$.

$$V(\vec{r}_j) = \int d\tau_i \psi_i^*(\vec{r}_i) H'(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \psi_i(\vec{r}_i)$$

Durch geeignete Mittelung über die Orientierung von \vec{r}_j wird die Kugelsymmetrie $V(|\vec{r}_j|)$ erzwungen.

$$V(r_j) = \int d\tau_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} |\psi_i(\vec{r}_i)|^2$$

Dann: Zu lösen sind die folgenden Radialgleichungen:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \psi_{nlm}^{(n)} = E_{nl}^{(n)} \psi_{nlm}^{(n)}$$

$$\text{mit } \psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$$

Berücksichtigung des Pauli-Prinzips:

Höchstens zwei Elektronen dürfen denselben Satz von Quantenzahlen (n, l, m_l) besitzen, dann unterscheiden sie sich in m_s ($m_s = \pm \frac{1}{2}$).

Korrekte Berücksichtigung der Symmetrie gegenüber Vertauschung von zwei beliebigen Elektronen führt von der Hartree- zur Hartree-Fock-Methode.

Austauschentartung bedeutet: Vertauscht man die Elektronen-Koordinaten \vec{r}_i , zweier beliebiger Elektronen, dann erhält man einen neuen Eigenzustand zur selben Energie.

Pauli-Prinzip:

Gesamtwellenfunktion:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_1, \dots, \vec{s}_N)$$

muß antisymmetrisch gegenüber der Vertauschung von Raum- und Spinkoordinaten sein.

SLATER-Determinante (SD) für $\psi(q_1, \dots, q_N)$ (q enthält sowohl den Raum- als auch den Spinteil):

$$\psi(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_1(q_1) \dots \psi_N(q_N)|$$

angeschrieben für alle Elektronenkonfigurationen $(\alpha, \beta, \dots, \nu)$.

$$\psi(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(q_1) & \psi_\beta(q_1) & \dots & \psi_\nu(q_1) \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ \psi_\alpha(q_N) & \psi_\beta(q_N) & \dots & \psi_\nu(q_N) \end{vmatrix}$$

Diskussion:

1. Vertausche die Koordinaten zweier beliebiger Elektronen (z.B. q_1 und q_2). Dies entspricht einer Vertauschung von zwei Zeilen der SD, daher ändert sich das Vorzeichen der SD. Die Gesamtwellenfunktion ist also antisymmetrisch.
2. Sind zwei Sätze $\{\alpha\}$ und $\{\beta\}$ identisch, so sind zwei Spalten der SD gleich, daraus folgt: Die SD verschwindet. Daher gilt:
Zwei Elektronen dürfen nicht in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen (Pauli-Prinzip)

Beispiel: Grundzustand des Helium-Atoms:

$$\psi_{1,0,0,+\frac{1}{2}} \text{ oder } \psi_{1,0,0,-\frac{1}{2}}$$

$$\psi_{1,0,0,+\frac{1}{2}}(q) = u_{100}(\vec{r}) \chi_{S=\frac{1}{2},+\frac{1}{2}} = u_{100} \cdot \alpha \quad (m_s = +\frac{1}{2})$$

$$\psi_{1,0,0,-\frac{1}{2}}(q) = u_{100}(\vec{r}) \chi_{S=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} = u_{100} \cdot \beta \quad (m_s = -\frac{1}{2})$$

$$\begin{aligned} \psi(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{100}(\vec{r}_1) \cdot \alpha(\vec{r}_1) & u_{100}(\vec{r}_1) \cdot \beta(\vec{r}_1) \\ u_{100}(\vec{r}_2) \cdot \alpha(\vec{r}_2) & u_{100}(\vec{r}_2) \cdot \beta(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{u_{100}(\vec{r}_1) \cdot u_{100}(\vec{r}_2)}_{\text{sym.}} \cdot \underbrace{\{\alpha(\vec{r}_1) \cdot \beta(\vec{r}_2) - \alpha(\vec{r}_2) \cdot \beta(\vec{r}_1)\}}_{\text{antisym.}} \end{aligned}$$

Hartree-Fock-Methode:

- Versuchsfunktionen sind SD (antisymmetrisierte Produkte aus Einteilchenfunktionen)

n, l	Notation für $1e^-$ -Zustand	max. Zahl in Unterschale
\vdots	\vdots	\vdots
4,0	4s	2
3,2	3d	10
3,1	3p	6
3,0	3s	2
2,1	2p	6
2,0	2s	2
1,0	1s	2

Tabelle 2.1: Schalenstruktur

- Suche das Minimum von H_ψ für die Klasse der Versuchsfunktionen.

Ergebnis:

Ein Satz von Einteilchen-SGL, ähnlich wie bei der Hartree-Methode (aber mit Zusatztermen).

$$\text{Hartree-Methode: } \langle \psi_j(\vec{r}_j) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} | \psi_j(\vec{r}_j) \rangle \psi_i(\vec{r}_i)$$

Hartree-Fock-Methode: Ähnlich gebaute Terme kommen hinzu, bei denen die Koordinaten von je zwei Elektronen i und j vertauscht sind.

$$\begin{aligned} & \int d\tau_j \psi_i^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \psi_i(\vec{r}_j) \psi_j(\vec{r}_i) \\ &= \langle \psi_i(\vec{r}_j) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} | \psi_i(\vec{r}_j) \rangle \psi_j(\vec{r}_i) \end{aligned}$$

Einelektronen-Zustände im Zentralfeld:

- Ordnung der möglichen Eigenzustände im Zentralpotential $V(r)$ hängt nicht kritisch von der exakten Form des Potentials ab.
Für ein reines Coulombpotential würden alle Niveaus $l = 0, 1, \dots, n - 1$ zusammenfallen. Daher gilt für ein vorgegebenes n :
Die Bindungsenergie E_{nl} nimmt mit wachsenden l ab:
Das Elektron spürt dann im wesentlichen nur den abgeschirmten Teil des Kernpotentials.

Die Schalenaufteilung eines Atoms ist in Tabelle 1 dargestellt.

Die Reihenfolge kann für verschiedene Atome verschieden sein.

3d/4s-Reihenfolge:

Im allgemeinen spürt ein 4s-Elektron das nicht vollständig abgeschirmte Kernpotential mehr als ein 3d-Elektron, da die Radial-Wahrscheinlichkeitsdichte $P(r) = |\psi(r)|^2 \cdot r^2 dr$ im Kernbereich für ein 4s-Elektron größer ist (siehe Abbildung 2.4):

Bezeichnungsweise:

- Die Gesamtenergie ist gegeben durch die Elektronen-Konfiguration, d.h. durch die Verteilung der N -Elektronen auf die möglichen $\{n, l\}$.

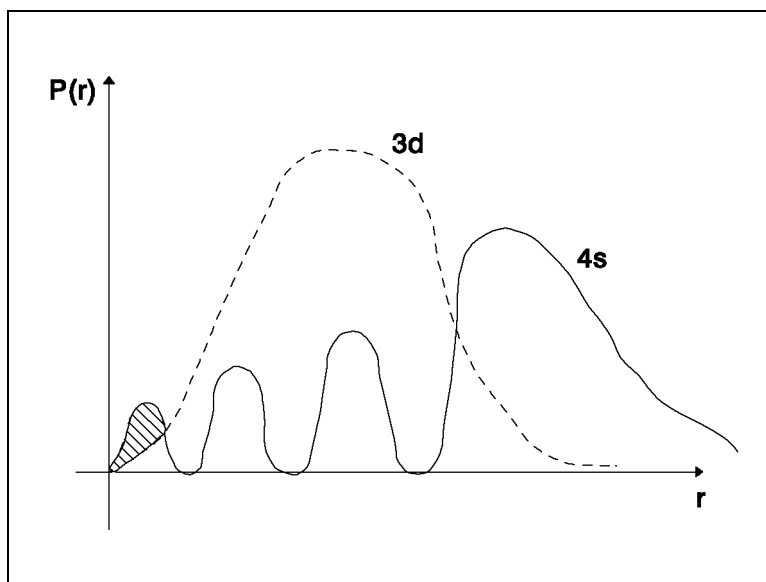


Abbildung 2.4: W-Dichte für das 3d- und 4s-Orbital

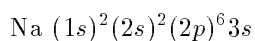
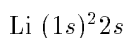
- Die Festlegung der Konfiguration erfordert die Angabe aller $(n, l) - s$ für jedes Elektron.

Def.: Elektronen mit gleichem n, l gehören zur selben Unterschale.

Def.: Äquivalente Elektronen haben gleiches n, l aber verschiedene Werte von m_l und m_s . Davon gibt es $2 \cdot (2l + 1)$.

Energieniveaus bei Alkali-Atomen (spez. Li-Atom)

Struktur: Ein einzelnes *Valenzelektron* außerhalb abgeschlossener Schalen.



Rumpf: 1S_0

Daraus folgt, daß $^2S_{\frac{1}{2}}$ der Grundzustand der Alkaliatome ist. Der Drehimpuls wird also durch das Valenzelektron bestimmt.

Für das Potential $V(r)$ gilt:

$$\text{große } r: \rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

kleine r : \rightarrow stärker anziehend als reines Coulombpot. ($Z = 1$)

Das Energieniveau-Diagramm ist in Abb.2.5 zu sehen:

Dichtefunktional-Methoden:

Lit.: Friedrich: Theo. Atomphysik 2.2.3/2.3.4

Frage: Ist die Gesamtenergie eines N -Elektronensystems ein Funktional $F[\rho]$ der Elektronendichte

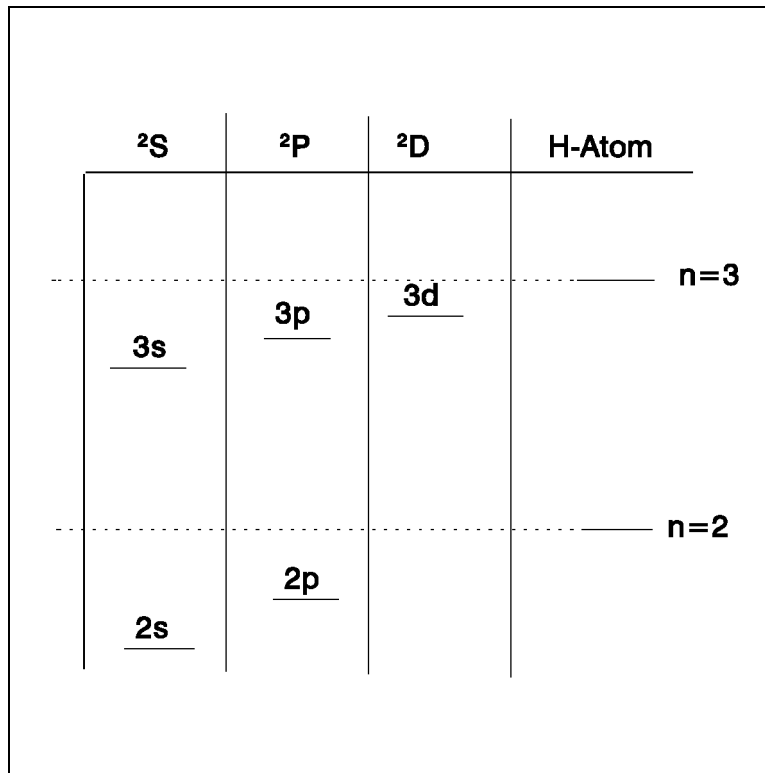


Abbildung 2.5: Energieschema von Alkaliatomen

 ϱ ?

$$\varrho = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r}_i)|^2$$

Theorem von Hohenberg–Kohn

Für ein N -Elektronen-System im äußeren 1-Teilchen-Potential $V(\vec{r}_i)$ gibt es ein universelles von V unabhängiges Funktional $F[\varrho]$, so daß

$$E[\varrho] = \int d\tau V(\vec{r}) \cdot \varrho(\vec{r}) + F[\varrho]$$

für den Grundzustand minimal ist und den richtigen Wert für die Grundzustandenergie liefert.

Diskussion:

1. Erster Summand: Für den Fall das $V \simeq \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ gilt:

$$\int d\tau \varrho(\vec{r}) V(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\tau \frac{\varrho(\vec{r})}{r}$$

Dieses ist die Wechselwirkung der Ladungswolke (ϱ) mit dem Coulombpotential.

2. Zweiter Summand: Zu $F[\varrho]$ trägt jedenfalls bei:

Die Energie, die von der paarweisen Wechselwirkung der beteiligten Elektronen herrührt.

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \int d\tau_1 \int d\tau_2 \frac{\varrho(\vec{r}_1)\varrho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Dieses ist ein Funktional der 1-Teilchen-Dichte $\varrho(\vec{r})$.

3. kinetische Energie: $T = f[\varrho]$

Die Berechnung erfolgt im Rahmen des Thomas-Fermi-Modells (angewendet auf N -Elektronen-Atom)

Thomas-Fermi-Modell:

Betrachte:

- N wechselwirkungsfreie Teilchen.
- Den 6 dimensionalen Phasenraum für jedes Teilchen.
- Die Unschärfe-Relation

$$(\Delta p_x \cdot \Delta x)(\Delta p_y \cdot \Delta y)(\Delta p_z \cdot \Delta z)$$

Auf \hbar^3 entfallen im Mittel zwei Teilchen (Spinzustände).

Gegeben sei:

- räumliches Volumen V ,
- Impulsraum (\vec{k} -Raum),
- Fermikugel $\frac{4\pi}{3}(\hbar k_f)^3$ Daraus folgt:

$$N = \frac{2V4\pi(\hbar k_f)^3}{(2\pi\hbar)^3 3},$$

wobei N die Zahl der Elektronen im betreffenden 6 dimensionalen Volumen des Phasenraums ist.

$$\frac{N}{V} = \varrho = k_f^3 \cdot \frac{1}{3\pi^2}$$

Die Zahl $dN(k)$ der Elektronen in der Kugelschale mit dem Radius k und der Dicke dk ergibt sich wie folgt: (siehe Abb.2.6):

$$dN(k) = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi\hbar^3 k^2 dk$$

Anwendung auf N -Elektronen-Atom

- N -Elektronen sind durch $V(r)$ auf ein endliches Volumen eingeschränkt.
- $V(r)$ ändert sich über die De-Broglie-Wellen nur wenig; in diesem Bereich sind immer noch genügend Elektronen (siehe Abb.2.7):

$$T = E_f(r_0) = \frac{\hbar^2}{2m} k_f^2(r_0)$$

$$\text{lokal: } \varrho(r) = k_f^3(r) \frac{1}{3\pi^2}$$

Im Rahmen von TF ergibt sich:

$$T = E_{kin} = \frac{\hbar^2}{10\pi^2 m} \int d\tau [3\pi^2 \varrho(r)]^{\frac{5}{3}}$$

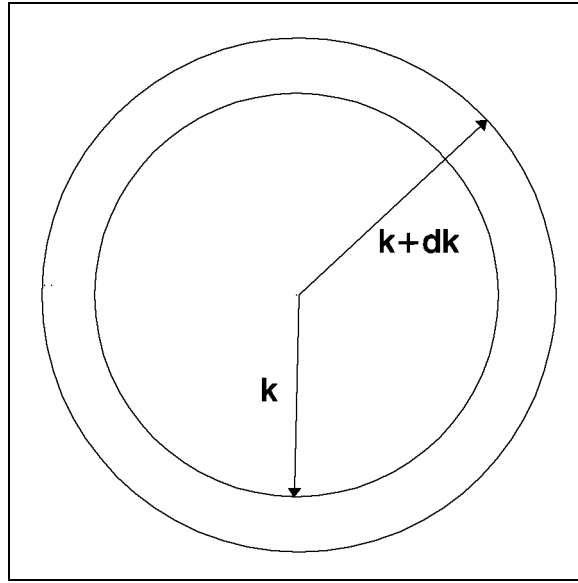


Abbildung 2.6: Fermikugel

$$\Rightarrow E[\varrho] = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \int d\tau \frac{\varrho(r)}{r} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d\tau' \int d\tau \frac{\varrho(r')\varrho(r)}{|r-r'|} + \frac{\hbar^2}{10\pi^2 m} \int d\tau [2\pi^2 \varrho(r)]^{\frac{5}{3}}$$

Verbesserungen am Thomas-Fermi-Ausdruck für $E[\varrho]$?

- Berücksichtige $\varrho(r)$.
- Beachte: Symmetrie des Hamilton-Operators gegen Austausch zweier beliebiger Elektronen.
- Berücksichtige die Korrelation der Bewegung der Elektronen.

Hieraus ergeben sich Zusatzterme (z.B. $\int d\tau \varrho(r)^{1/k}$).

Wir erhalten $\varrho(r)$ aus der Forderung, daß $E[\varrho]$ ein Minimum annehmen soll.

Daher Variation von $E[\varrho]$ bezüglich ϱ : $\varrho \rightarrow \varrho + \delta\varrho$

Skizze: (siehe: Joos, p 642):

$$\text{Nebenbedingung: } \int d\tau \varrho(r) = N$$

$$\Rightarrow \delta(E - V_0 \int d\tau \varrho(r)) = 0 \text{ wobei } V_0 \text{ ein Lagrange-Parameter ist.}$$

Variation liefert:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (2\pi)^2 \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \varrho^{\frac{2}{3}} = -V$$

$$\text{wobei } V = -V_0 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\tau' \frac{\varrho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

Wende den Laplace-Operator auf beide Seiten an:

$$\begin{aligned} (\dots)\nabla^2 \varrho(r)^{\frac{2}{3}} &= -\nabla^2 V \\ &= 1 \frac{1}{\epsilon_0} e^2 \varrho(r) \end{aligned}$$

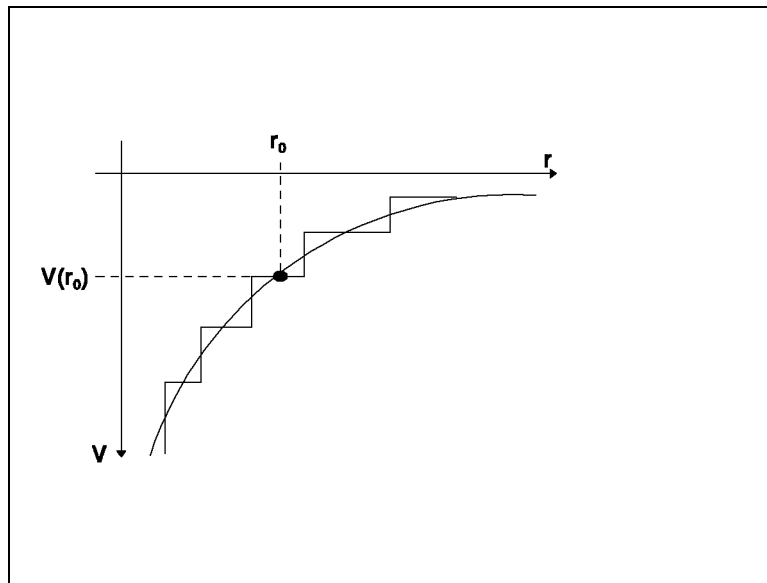


Abbildung 2.7: Potential im Thomas-Fermi-Modell

2.2 Born–Oppenheimer–Näherung zur Trennung von Kern- und Elektronenbewegung in Molekülen

Einleitung:

Anordnung/Abstand der Energiezustände in einem Molekül:

- (a) Masse der Elektronen und der Kerne unterscheiden sich typ. um 10^4 .
- (b) Die Kräfte, die die Elektronen binden und jene zwischen den Kernen, sind von derselben Größe (elektrostat. Natur).

Diskussion:

1. Die Elektronen sind auf den Bereich der molekularen Ausdehnung eingeschränkt (siehe Abb.2.8). Daraus folgt:

$$\Rightarrow \Delta a = a \Rightarrow \Delta p \Delta a \approx \hbar \Rightarrow \Delta p = \frac{\hbar}{a} \text{ mit } |p| \sim |\Delta p|$$

$$\Rightarrow p \sim \frac{\hbar}{a} \Rightarrow E = \frac{p^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2ma^2} \Rightarrow E_e \sim 1eV$$

2. Elektronen seien harmonisch gebunden; Kraftkonstante D :

$$\Rightarrow \omega_e = \sqrt{\frac{D}{m}} \quad m: \text{ Elektronenmasse}$$

¹ wegen der Poisson-Gleichung

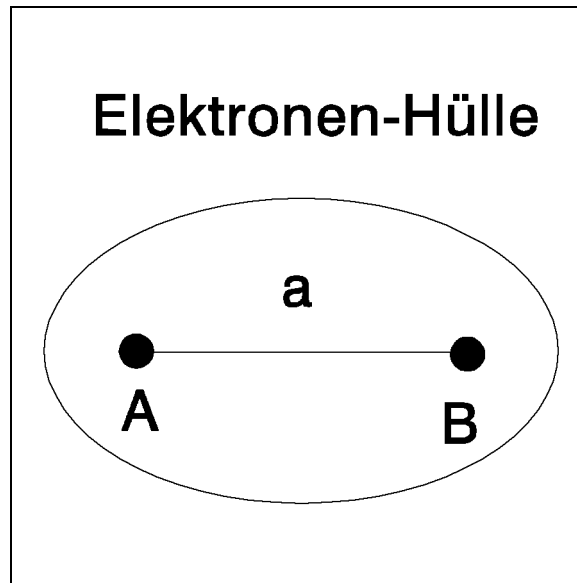


Abbildung 2.8: Molekülaufbau

$$\Rightarrow \omega_{vib} = \sqrt{\frac{D}{M}} \quad M: \text{Kernmasse}$$

$$\Rightarrow \frac{E_{vib}}{E_e} = \sqrt{\frac{m}{M}}$$

3. 2-atomiges Molekül als starrer Rotator:
Trägheitsmoment $I = M \cdot a^2$

$$\Rightarrow E_{rot} = \frac{(\text{Drehimpuls})^2}{2I}$$

$$\Rightarrow E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} \approx \frac{\hbar^2}{M a^2} \sim \frac{1}{M} \frac{\hbar^2}{a^2} \sim \frac{m}{M} E_e$$

$$\begin{array}{lcl} E_{rot} & : & E_{vib} & : & E_e \\ \frac{m}{M} & : & \sqrt{\frac{m}{M}} & : & 1 \\ 10^{-4} & : & 10^{-2} & : & 1 \end{array}$$

Diskussion:

Die Kernbewegung ist langsam verglichen mit der Elektronenbewegung. Daher kann die Elektronenverteilung bei festgehaltenen Kernen bestimmt werden, daher hängt die Verteilung parametrisch vom Kernabstand \vec{R} , nicht aber vom Kernimpuls ab.

Die Ladungsverteilung der Elektronen liefert ein "Potential", in welchem sich die Kerne bewegen

Inhalt: Born-Oppenheimer-Näherung

Quantitative Formulierung der Born-Oppenheimer-Näherung:

SGL for das 2-atomige Molekül:

$$\begin{array}{l} M_A & M_B \\ Z_A & Z_B \end{array} \oplus N\text{-Elektronen}$$

Die Koordinatendefinitionen sind in Abb.2.9 dargestellt:

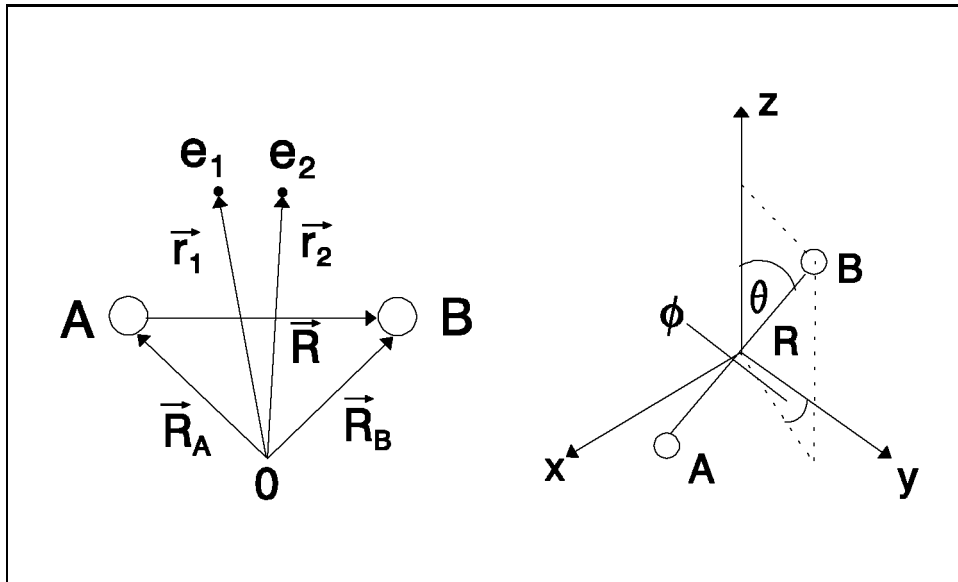


Abbildung 2.9: Koordinaten des Moleküls

$$\{T_N + T_e + V(\vec{R}, \vec{r}_i)\} \psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}_i, \vec{R})$$

$$T_e = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \nabla_i^2$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{R\theta\phi}^2$$

$$\text{mit } \vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A \text{ und } \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

$$V(\vec{R}, \vec{r}_i) \text{ z.B. } \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}$$

Born-Oppenheimer-Ansatz

1. Schritt:

- Halte die Kerne im Abstand R fest!
- Löse die SGL für die Elektronenbewegung bei festgehaltenen Kernen:

$$\{T_e + V(\vec{R}, \vec{r}_i)\} \phi_k(\vec{r}_i; \vec{R}) = E_k \phi(\dots)$$

Lösungen: $E_k(\vec{R})$ und $\phi(\vec{r}_i; \vec{R})$.

Methode zur Lösung der SGL für die Elektronenbewegung:

Die Bewegung jedes Elektrons erfolgt unter Einfluß der Wechselwirkung

- mit jedem Kern,

- mit allen anderen Elektronen.

Technisch:

- Hartree,
- Hartee–Fock,
- Dichtefunktional–Methoden.

2. Schritt:

Entwickle $\psi(\vec{r}_i, \vec{R})$ nach dem vollständigen Satz von $\phi(\vec{r}_i; \vec{R})$:

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = \sum_{k=1}^{\infty} F_k(\vec{R}) \phi_k(\vec{r}_i; \vec{R})$$

k = Satz von Quantenzahlen, der die Elektronenbewegung charakterisiert.

$F_k(\vec{R})$ beschreibt die Bewegung der Kerne, wenn die Hülle im Zustand ϕ_k ist.

3. Schritt:

- Einsetzen für das ψ in die vollständige SGL,
- Projektion auf den Zustand ϕ_s : $\langle \phi_s |$

$$\Rightarrow \langle \phi_s | \sum_k \{T_k + T_e + V - E\} | \phi_k \rangle F_k = 0$$

liefert eine Bestimmungsgleichung speziell für $F_s(\vec{R})$

- Ergebnis:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + E_s(\vec{R}) - E \right] F_s(\vec{R}) = \sum_{\text{alle } k} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \phi_s | \nabla_{\vec{R}}^2 | \phi_k \rangle F_k - \frac{\hbar^2}{\mu} \langle \phi_s | \nabla_{\vec{R}} | \phi_k \rangle \nabla_{\vec{R}} F_k \right]$$

4. Schritt:

Born–Oppenheimer–Näherung:

Vorraussetzung: Das Molekül sei anfänglich im elektronischen Zustand ϕ_s präpariert. Dann ist anfänglich nur $F_s(\vec{R}) \neq 0$.

Def.: Die B.O.N. sagt aus, daß für alle t

$$F_k \ll F_s \text{ mit } k \neq s$$

$$\Rightarrow \psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = \phi_s(\vec{r}_i; \vec{R}) \cdot F_s(\vec{R})$$

Im Rahmen von B.O. gilt:

$$\left[T_e + V(\vec{R}, \vec{r}_i) \right] \phi_s(\vec{r}_i) = E_s(\vec{R}) \phi_s(\vec{r}_i)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + E_s(\vec{R}) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \phi_s | \nabla_{\vec{R}}^2 | \phi_s \rangle \right] F_s(\vec{R}) = E F_s(\vec{R})$$

Die Bewegung der Kerne findet in einem Potential statt (im wesentlichen $E_s(\vec{R})$), welches durch die Eigenwerte der elektronischen SGL gegeben ist.

Gültigkeitsgrenzen der Born-Oppenheimer-Näherung

Vernachlässigung von $\langle \phi_s | \nabla_R^2 | \phi_k \rangle$ und $\langle \phi_s | \nabla_R | \phi_k \rangle$ gegen $E_s(\vec{R})$.

Betrachte: $\langle \phi_s | \nabla_R^2 | \phi_k \rangle$

$$\nabla_R \phi_k \sim \frac{1}{a} a: \text{ Ausdehnung des Molekulgerüsts.}$$

Vergleiche mit $\nabla_i \phi_k$:

$$\nabla_i \phi_k \sim \frac{1}{\tilde{a}} \tilde{a}: \text{ Ausdehnung der Elektronen-Hülle}$$

$a \sim \tilde{a}$, weil die Elektronenhülle und das Kerngerüst gleich groß sind. Daher gilt:

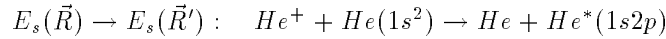
$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \phi_s | \nabla_i^2 | \phi_s \rangle &= \frac{p^2}{2m} \sim E_e \\ \langle \phi_s | \nabla_i^2 | \phi_s \rangle &\sim \langle \phi_s | \nabla_R^2 | \phi_s \rangle \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \phi_s | \nabla_R^2 | \phi_s \rangle &\approx -\frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \phi_s | \nabla_i^2 | \phi_s \rangle \sim -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{m}{\mu} \right) \cdot \langle \phi_s | \nabla_i^2 | \phi_s \rangle \sim \frac{m}{\mu} E_e \end{aligned}$$

Diskussion:

- Die Vernachlässigung von $\langle \phi_s | \nabla_R^2 | \phi_k \rangle$ und $\langle \phi_s | \nabla_R | \phi_k \rangle$ gilt für viele Probleme der Molekülstruktur, wenn die Bewegung der Kerne mit kleiner Amplitude um die Gleichgewichtslage stattfindet.

Sie gilt aber nicht für:

1. Stoßprozesse z.B.:



2. Vermiedene Kreuzung: siehe Abb.2.10
Im Bereich $R \sim R_C$ ist $\langle \phi_s | \nabla_R | \phi_k \rangle$ groß.

Diskussion der SGL für die Kernbewegung (im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + E_s(\vec{R}) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \phi_s | \nabla_R^2 | \phi_s \rangle \right] F_s(\vec{R}) = E F_s(\vec{R})$$

Vereinfachung:

$$\left| \frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \phi_s | \nabla_R^2 | \phi_s \rangle \right| \ll |E_s(\vec{R})|$$

$[E_s(\vec{R}) = E_s(R)]$ ist sicher erfüllt, wenn die Elektronenhülle keinen Bahndrehimpuls besitzt.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla(\vec{R})^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{R\theta\phi}^2 = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{d}{dR} \right]}_{\text{kin. Energ. in der Relbew. der Kerne}} + \text{Operator der Rotationsenergie}$$

$$\text{Operator der Rotationsenergie: } \frac{1}{2\mu R^2} \vec{J}^2$$

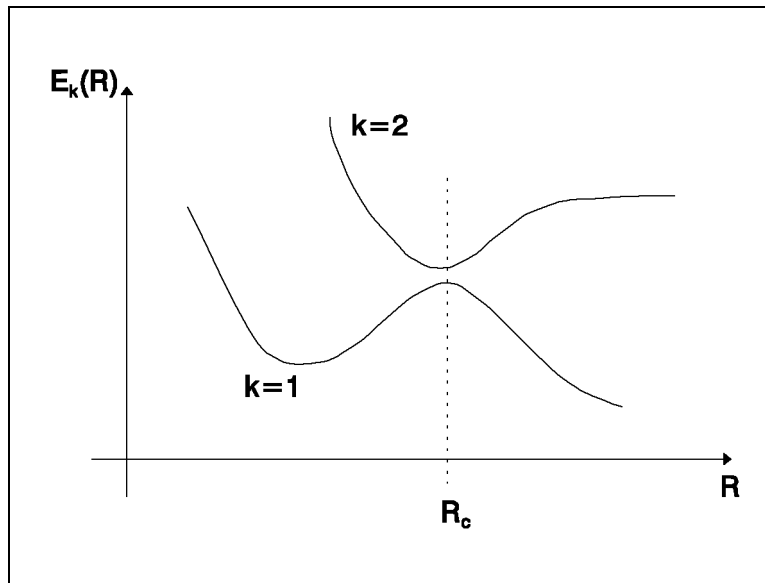


Abbildung 2.10: Vermiedene Kreuzung

$$\text{wobei: } \vec{J}^2(\theta, \phi) = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\sin^2 \theta \partial \phi^2} \right]$$

Vergleich mit H-Atom:

(R, θ, ϕ) bedeutet dort: Orientierung eines Ladungselementes $e d\tau \cdot |\psi(\vec{R})|^2$, während hier die Länge und Orientierung der Molekülachse charakterisiert wird.

Separation von Vibration und Rotation:

- Wahl der $F_s(\vec{R})$

1. $F_s(\vec{R}) = \frac{1}{R} \cdot F_{s,\nu,J}(\vec{R})$

2. Eigenfunktionen zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} (nur Kernrotation).

-

$$\Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + (E_s(R) - E) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \cdot J(J+1) \right] F_{s,\nu,J} = 0$$

- Trennung von Rotation und Vibration:

$$F_{s,\nu,J}(\vec{R}) = \psi_{\nu,J} \cdot Y_{J,m_J}(\theta, \phi)$$

– Einsetzen in SGL für $F_{s,\nu,J}$

– Bilden:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\phi \sin \theta d\theta \cdot Y_{J,m_J}^*(\theta, \phi) \dots$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + (E_s(R) - E) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) \right] \psi_{\nu,J}(R) = 0$$

- Für $E_s(R)$ gilt Folgendes: (siehe Abb.2.11)

$$E_s(R) \approx E_s(R_e) + V^{(s)}(R)$$

$$(E_s(R) - E) = (E_s(R_e) - E) + V^{(s)}(R)$$

$$= -E_{\nu J}^{(s)} + V^{(s)}(R)$$

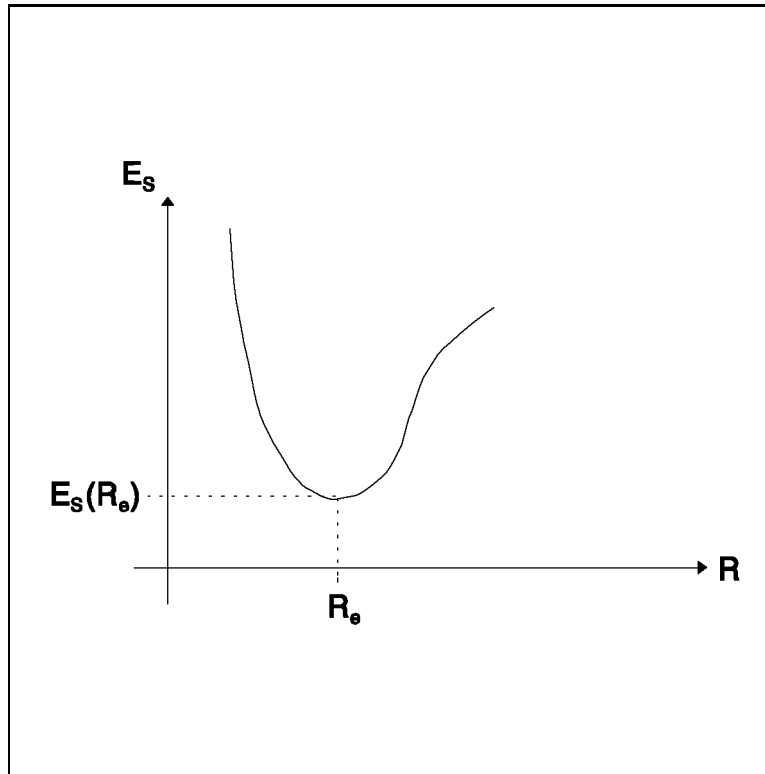


Abbildung 2.11: Potential des elektron. Anteils beim Molekül

$$\Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \underbrace{V^{(s)}(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1)}_{V_{eff}(R)} \right] \psi_{\nu J}(R) = E_{\nu J}^{(s)} \psi_{\nu J}(R)$$

Diskussion:

- 1-dim SGL für $\psi(R)$ für die Bestimmung der Vibration der Kerne in einem effektiven Potential $V_{eff}(R)$. Diese ergibt die Lösungen E_{rotvib} .
- In 1. Näherung: $E_{rotvib} = -\frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) + \hbar\omega_0(\nu + \frac{1}{2})$.

Klassifizierung der elektronischen Zustände $\phi_k(\vec{r}_i, \vec{R})$

H-Atom: $|n, l, m\rangle \quad E_n$.

Suche alle Operatoren, die mit H und untereinander vertauschen. Es gibt daher Eigenfunktionen

zu H , die gleichzeitig Eigenfunktionen der vertauschenden Operatoren sind.

$|n, l, m\rangle$: H vertauscht mit L^2 und L_z . Daher ist $|n, l, m\rangle$ Eigenfunktion zu H, L^2, L_z .

l: Gibt den Bahndrehimpuls an: $\hbar^2 l(l+1)$.

m: Projektion von \vec{L} auf L_z mit $m\hbar$.

n: $E_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \cdot \frac{1}{2n^2}$ (Gesamtenergie).

Zweiatomiges Molekül:

Suche die Symmetrie-Operatoren, die H_e (elektronischer Anteil) des gesuchten Problems invariant lassen. Daher ergibt sich eine Klassifizierung der elektronischen Wellenfunktionen $\phi_k(\vec{r}_i, R)$ danach, wie sie sich bei der Anwendung der obigen Operatoren verhalten.

Symmetrie-Eigenschaften zweiatomiger Moleküle:

Betrachte nur den elektronischen Anteil H_e . Außerdem sind die Spin-Bahn-WW, die Spin-Spin-WW, sowie andere WW zu vernachlässigen. Betrachte Abb.2.12.

Erläuterung zur Abb.2.12: z zeigt in Richtung der Kernverbindungsachse (KVA), α ist der Rota-

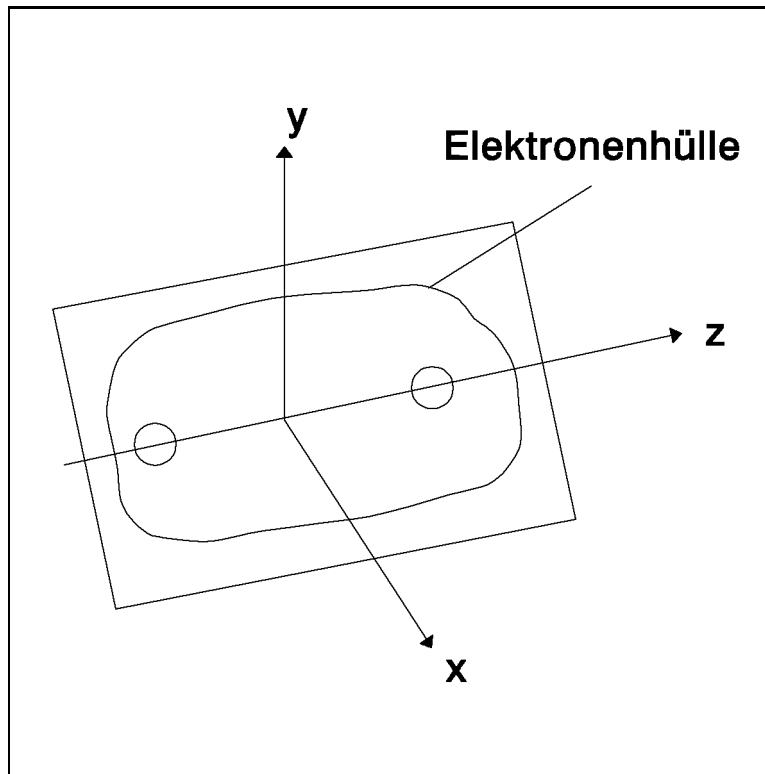


Abbildung 2.12: Symmetrie-Eigenschaften zweiatomiger Moleküle

tionswinkel um die KVA.

1. $H_e + V(\vec{r}_i, R)$ ist invariant gegen Rotation um die KVA (P_α) um einen beliebigen Winkel α :

$$[H, P_\alpha] = 0$$

$$P_\alpha = 1 - \frac{i\alpha}{\hbar} L_z \text{ für } \alpha \ll 1$$

$$\Rightarrow [H, L_z] = 0$$

Daher ist ϕ_k gemeinsame Eigenfunktion zu H_e und L_z .
Wie sieht ϕ_k als Funktion von α aus?

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha}$$

$$\Rightarrow \phi_e(\alpha) \text{ wird als Lösung von}$$

$$L_z \phi_e = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha} \phi_e = \dots \phi_e$$

$$\Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha} \phi_e = M\hbar \phi_e \text{ mit ganzzahligen } M: M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$L_z \phi_e = \pm \Lambda \hbar \phi_e \text{ mit } \Lambda = 0, 1, 2, \dots \quad \Lambda = |M|$$

$$\phi_e(\alpha) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp(\pm i\Lambda\alpha)$$

Diskussion:

(a) Kodierung der Λ -Werte:

$$\Lambda = \begin{array}{ccc} 0, & 1, & 2 \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \Sigma & \Pi & \Delta \end{array}$$

(b) Betrachte voneinander unabhängige Elektronen:

Der Wert von L_z wird mit kleinen Buchstaben angegeben ($i = 1, \dots, N$).

$$\lambda_i = \begin{array}{ccc} 0, & 1, & 2 \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \sigma & \pi & \delta \end{array}$$

$$\Lambda = \sum_{i=1}^N \lambda_i$$

2. H_e ist invariant gegen Spiegelung an beliebiger Ebene, welche die KVA enthält (z.B. (x,z)-Ebene). Spiegeloperator P_s .

$$[H_e, P_s] = 0$$

$$P_s : y \rightarrow -y$$

Was passiert mit L_z , wenn P_s angewendet wird?

$$L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$y \rightarrow -y : L_z \rightarrow i\hbar \left(x \left(-\frac{\partial}{\partial y} \right) - (-y) \frac{\partial}{\partial x} \right) = -L_z$$

P_s ist unitär. Daher gilt:

$$P_s^\dagger L_z P_s = -L_z$$

$$P_s P_s^\dagger = 1 \Rightarrow L_z P_s = -P_s L_z$$

$$\Rightarrow L_z P_s + P_s L_z = 0$$

$$\Rightarrow [L_z, P_s] \neq 0$$

Was passiert mit ϕ_e bei Anwendung von P_s ?

ϕ_e ist Eigenfunktion von H_e und L_z .

$$\begin{aligned} L_z(P_s\phi_e) &= -P_s(L_z\phi_e) \\ &= -P_s\Lambda\hbar\phi_e = -\Lambda\hbar(P_s\phi_e) \end{aligned}$$

$P_s\phi_e$ ist also ebenfalls Eigenfunktion zu L_z aber zum Eigenwert $-\Lambda\hbar$. $P_s\phi_e$ ist Eigenfunktion zu H_e zum selben Eigenwert wie ϕ_e .

Daher sind alle elektronischen Zustände mit $\lambda \neq 0$ doppelt entartet (Λ -Entartung). Unter Berücksichtigung der WW zwischen elekt./ Kernbewegung wie diese Entartung aufgehoben (Λ -Verdopplung).

Σ -Zustand: Anwendung von P_s auf Σ -Zustand liefert keinen neuen Zustand, daher sind diese Zustände nicht entartet.

$$P_s(P_s\phi_e) = \phi_e \Rightarrow P_s^2 = 1$$

Weil P_s nur die Eigenwerte ± 1 besitzt, muß sich ϕ_e bei Anwendung von P_s mit ± 1 multiplizieren. Daher gilt folgende Definition:

$$\Sigma^+ : \phi_e \stackrel{P_s}{=} \phi_e$$

$$\Sigma^- : \phi_e \stackrel{P_s}{=} -\phi_e$$

3. Speziell: Homonukleare Moleküle ($Z_A = Z_B$).

Der Mittelpunkt der KVA ist Symmetriezentrum und Ursprung.

H_e ist invariant gegen Inversion²: $P_i\vec{r} = -\vec{r}$.

$$\Rightarrow [H, P_i] = 0$$

$$\Rightarrow [L_z, P_i] = 0$$

Daher sind die ϕ_e simultane Eigenfunktionen zu H_e, L_z, P_i .

Klassifiziere die ϕ_e gegen Verhalten bei Inversion P_i , d.h. nach ihrer Parität, daher ergibt sich folgende Definition:

g: gerade Parität: $\phi_e \stackrel{P_i}{=} \phi_e$

u: ungerade Parität: $\phi_e \stackrel{P_i}{=} -\phi_e$

Beispiel:

$$\Sigma_g, \Sigma_u, \Pi_g, \Pi_u, \dots$$

$$\Lambda = 0 : \Sigma_g^+, \Sigma_u^+, \Sigma_g^-, \Sigma_u^-$$

Hinzunahme des Spins:

Gesamtspin aller Elektronen sei S . Daher gilt:

Eigenfunktion zu \vec{S}^2 mit dem Eigenwert $\hbar^2 S(S+1)$.

Solange die Spin-...-WW vernachlässigt wird, gehört zu jedem S ($2S+1$) entartete Zustände (Eigenfunktion zum Operator S_z).

Wir bezeichnen die ϕ_e noch durch ihre Multiplizität ($2S+1$), z.B.

$${}^{2S+1}\Lambda_{g,u}, \text{ bzw. } {}^{2S+1}\Sigma_{g,u}^{+,-}$$

²oder Paritätsoperator

2.3 Die Molekül-Orbital-Methode zum Verständnis der Molekülstruktur

2.3.1 Einleitung

- Warum sind die meisten zweiatomigen Moleküle $^1\Sigma_u^+, ^1\Sigma_g^+$?
- Warum ist O_2 im Grundzustand $^3\Sigma_g^-$?
- $O_2 \quad ^3\Sigma_g^- \xrightarrow{-e} O_2^+ \quad ^2\Pi_g$?
- $N_2 \quad ^1\Sigma_g^+ \xrightarrow{-e} N_2^+ \quad ^2\Sigma_g^+$?
- $O_2 \quad ^3\Sigma_g^- \xrightarrow{+e} O_2^- \quad ^2\Pi_g$?

2.3.2 Molekül-Orbital-Methode

Übertragung vom Modell unabhängiger Elektronen auf das Molekül (siehe Zentralfeldnäherung).
Der Molekülaufbau ist in Abb.2.13 dargestellt:
Grundvorstellung (angegeben für ein zweiatomiges Molekül).

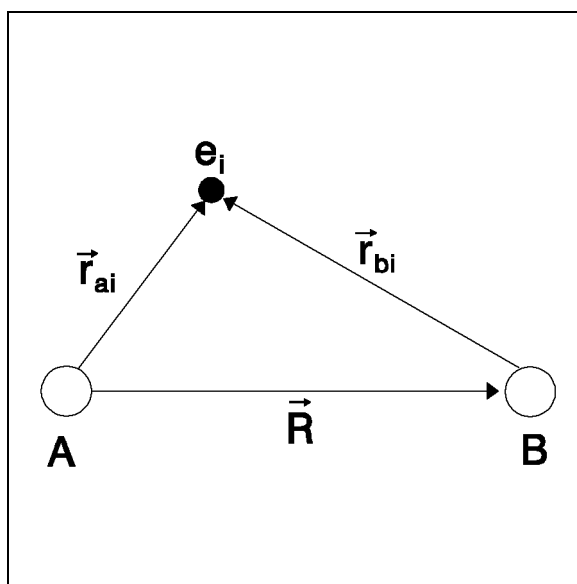


Abbildung 2.13: Aufbau eines zweiatomigen Moleküls

1. Jedes Elektron (i) im Molekül wird durch ψ_i beschrieben (genannt: ψ_i : Molekülorbital (MO)). Die Bewegung der Elektronen erfolgt unter dem Einfluß
 - der WW mit allen Kernen (A,B),
 - der gemittelten WW mit allen Elektronen.

Daher gilt:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_{Ai}, \vec{r}_{Bi}, \vec{R}) \right] \psi_i(\vec{r}_{Ai}, \vec{r}_{Bi}, \vec{R}) = E_i \psi_i$$

Speziell für H_2^+ :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{R} \right] \psi_i = E \psi_i$$

Methoden zur Lösung:

- Hartree,
- Hartree-Fock und
- Dichtefunktional-Methoden.

2. Normalerweise gilt:

- $|\psi_i|^2$ ist über das gesammte Molekül verteilt.
- i : Beinhaltet einen Satz von Quantenzahlen, welcher folgende Symmetrie-Operatoren enthält:
 - Rotation um die KVA,
 - P_s, P_i , etc.

3. Gesamtenergie der Moleküle:

- Summe aller MO-Energien,
- korrigiert um die (e-e)-Abstoßung.

Gesamtwellenfunktion: Produkt der MO's (ψ_i).

4. Jedes Elektron hat einen Spin.

$$\text{Komponente bezgl. KVA: } \pm \frac{1}{2} \hbar$$

5. Aufbauprinzip (Pauli-Prinzip).

Die möglichen elektronischen Zustände erhält man, indem man die N -Elektronen auf die MO's verteilt, wobei maximal zwei Elektronen denselben Raumanteil ψ_i besitzen können.

Wie sehen die MO's (ψ_i) aus ?

Sei i bei Atom A lokalisiert, dann wird ψ_i näherungsweise ein Atomorbital AO, ϕ_A sein (weil es vom Kern B wenig spürt):

$$\phi_A = \phi_{1s}(\vec{r}_{Ai})$$

$$\phi_B = \phi_{1s}(\vec{r}_{Bi}) \text{ falls es bei B lokalisiert ist.}$$

ψ_i wird aus den Linearkombinationen von AO's aufgebaut, die bei A und B lokalisiert sind.

$$\psi_i = C_A \phi_A + C_B \phi_B \quad C_{A,B}: \text{abhängig von } R$$

Definition: Unser Ansatz heißt **LCAO-MO**

Für homonukleare Moleküle gilt: $C_A = \pm C_B$.

Größere Flexibilität bei der Bildung der LCAO's:

Baue die AO's in der Umgebung der Kerne als Überlagerung mehrerer AO's auf.

Aussehen einfacher MO's:

1sAO's	$1s_A \pm 1s_B$	$\nearrow \sigma_g$ 1S
		$\searrow \sigma_u$ 1S
2pAO's	$2p_{zA} \pm 2p_{zB}$	$\nearrow \sigma_g$ 2P
		$\searrow \sigma_u$ 2P
	$2p_{xA} \pm 2p_{xB}$	$\nearrow \pi_u$ 2P
		$\searrow \pi_g$ 2P

Achtung: Betrachtet wurde $\pi_u^{(x)}, \pi_u^{(y)}$ welche gebildet wurden aus $2p_{xA}, 2p_{xB}, 2p_{yA}, 2p_{yB}$ sind keine Eigenfunktionen von L_z . Daher ist folgende Linearkombination zu bilden:

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\pi_u^{(x)} \pm \pi_u^{(y)} \right)$$

komplette MO's:

$$\psi_i = \sum_m C_m (\phi_m(\vec{r}_A) \pm \phi_m(\vec{r}_B))$$

Systematische Berechnung der MO's:

Variationsmethode zur Berechnung der ψ_i :

$$E[C_i, C_m] = \frac{\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle}$$

$$\Rightarrow \text{Bestwert für } E : \frac{\partial E[C_i, C_m]}{\partial C_i} = 0$$

Dieses ergibt Bestimmungsgleichungen für die C_i :

$$\begin{aligned} (H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 + \dots &= 0 \\ (H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 + \dots &= 0 \\ \vdots & \end{aligned}$$

$$H_{ik} = \langle \phi_i | H | \phi_k \rangle$$

$$S_{ik} = \langle \phi_i | \phi_k \rangle$$

Dieses ist im Allgemeinen nicht null, da die ϕ 's an verschiedenen Kernen lokalisiert sein können.

$$\Rightarrow \det |H_{ik} - ES_{ik}| = 0$$

$$\text{speziell: } \phi_i = C_A \phi(\vec{r}_A) + C_B \phi(\vec{r}_B)$$

Aus Symmetriegründen gilt:

$$\begin{aligned} \langle \phi_A | H | \phi_A \rangle &= H_{AA} \\ &= \langle \phi_B | H | \phi_B \rangle = H_{BB} = \alpha \\ \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle &= H_{AB} \\ &= \langle \phi_B | H | \phi_A \rangle = H_{BA} = \beta \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \text{ siehe Abb.2.14}$$

Es gelten folgende Zusammenhänge:

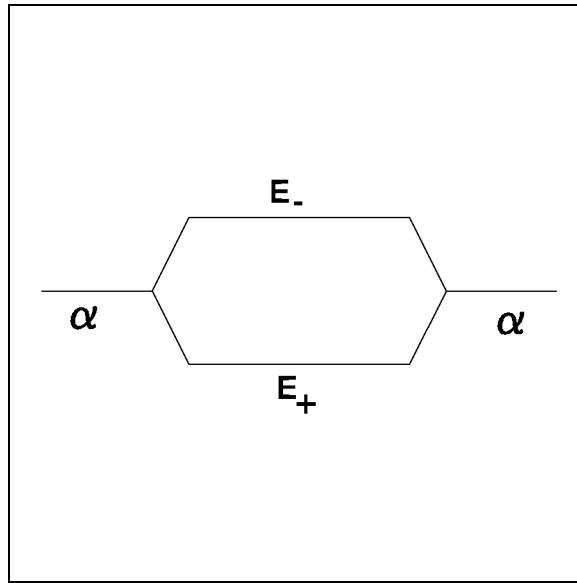


Abbildung 2.14: Energieaufspaltung der MO's

$$\begin{array}{ll} E_- & \psi_-: C_A = -C_B \\ E_+ & \psi_+: C_A = C_B \end{array}$$

Zeige: $H_{AA} < 0, H_{AB} < 0, S > 0$:

S spielt qualitativ keine Rolle weil es sehr viel kleiner als 1 ist.

Vorzeichen von α, β und S :

$$H_{AA} = H_{BB} = \alpha = \langle \phi_A | H | \phi_A \rangle$$

Wenn R groß wird, geht H in H_A über.

$$\Rightarrow H_{AA} = \langle \phi_A | H_A | \phi_A \rangle = E_\alpha \langle \phi_A | \phi_A \rangle = E_\alpha < 0$$

$$S = \langle \phi_A | \phi_B \rangle$$

ϕ_A und ϕ_B sind in Abb.2.15 dargestellt, wobei die Überlappung S straffiert wurde.

$$S \sim \exp\left(\frac{\gamma R}{a_0}\right) > 0$$

$$H_{AB} = H_{BA} = \beta = \langle \phi_B | H | \phi_A \rangle \text{ für große } R \text{ gilt:}$$

$$\beta = \langle \phi_B | H_A | \phi_A \rangle = \langle \phi_B | \phi_A \rangle \cdot E_\alpha = S \cdot E_\alpha < 0$$

Parität: $P_i(\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i) \Rightarrow g/u$ Daher gilt: MO's haben definiertes Verhalten gegen Vertauschung $A \leftrightarrow B$

Die Energieaufspaltung ist in Abbildung 2.16 dargestellt:

Es ergibt sich folgende energetische Reihenfolge:

$$1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 1\pi_u < 3\sigma_g < 1\pi_g < 3\sigma_u$$

Bezeichnung der MO's:

1. chem:

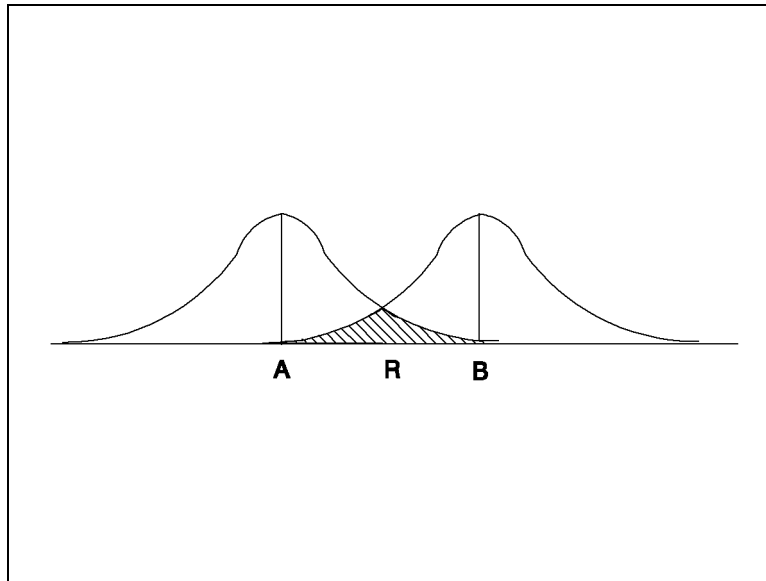


Abbildung 2.15: Überlappung der Orbitale

$$\begin{array}{cccc}
 1\sigma_g & 1\sigma_u & 1\pi_u & 1\pi_g \\
 2\sigma_g & 2\sigma_u & \vdots & \vdots \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots
 \end{array}$$

2. nach AO's aus denen die MO's entstehen:

$$\begin{array}{ccc}
 1\sigma_g & \rightarrow & \sigma_g 1s \\
 1\sigma_u & \rightarrow & \sigma_u 1s \\
 2\sigma_g & \rightarrow & \sigma_g 2s \\
 \vdots & \vdots & \vdots
 \end{array}$$

3. nach den AO's in welche die MO's übergehen, wenn $R \rightarrow 0$ z.B. $2s\sigma_g, 2s\sigma_u$.

Aufbauprinzip

- Jedes MO kann mit zwei Elektronen besetzt werden.
- Jedes MO für $\lambda \geq 1$ ist zweifach entartet, denn $\lambda = |m_l|$.

Daher kann jedes MO ($\lambda \geq 1$) also π, δ mit 4 Elektronen besetzt werden.

2.3.3 Korrelationsdiagramme

Gesucht: $E_i(R)$ (MO-Energien)

Feststellungen:

- MO's müssen in die zugehörigen AO's übergehen für $R \rightarrow \infty$.

- Für $R \rightarrow 0$ gehen die MO's in AO's über, die zu *vereinigten Atomen* ($Z_A + Z_B$) gehören

Rezept für den Übergang $R \rightarrow \infty$ nach $R \rightarrow 0$:

1. Bindungsenergien der AO's im *Separated-Atom-Limit* (s.a.) und *United-Atom-Limit* (u.a.) aufzeichnen.
2. λ muß für alle R erhalten bleiben.
3. Die Parität muß erhalten bleiben. Im u.a.-Grenzfall ist g für l gerade und u für ungerade.
4. Nichtkreuzungs-Regel für MO's derselben Symmetrie:
 - MO-Energien hängen von R ab.
 - MO's haben dieselbe Symmetrie

Dann gilt:

Keine Überkreuzung der zugehörigen $E_i(R)$ bei irgendeinem Wert von R .

Diese Regel gilt nur, wenn R adiabatisch langsam verändert wird.

Elektronenkonfigurationen für N_2, O_2 :

Unter Beachtung des Aufbauprinzips und des Korrelationsdiagramm beim Gleichgewichtsabstand $R_e = 1,0976 \text{ \AA}$ ergibt für N_2 mit 14 Elektronen:

$$N_2 \{ (1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2 \}$$

Da alle Orbitale voll besetzt sind, ergibt sich: ${}^1\Sigma_g^+$

Für O_2 mit 16 Elektronen und dem Gleichgewichtsabstand $R_e = 1,207 \text{ \AA}$ gilt:

$$O_2 \{ (1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^2 \} {}^3\Sigma_g^-$$

Grundzustand des O_2 :

- aus der Kombination von zwei $1\pi_g$ MO's ergeben sich:
 - Singulett- und Triplett-Zustände,
 - Λ ergibt sich aus der Kombination der m_l -Werte der beiden Elektronen:

$$\Lambda = \Sigma, \Delta$$

- Parität: Produkt aus der Parität der beiden Elektronen:

$$\Sigma_g; \Delta_g$$

Das Pauliprinzip liefert den Grundzustand. Wähle die MO's, welche Eigenfunktionen von L_z sind:

$$\begin{array}{ccc}
 \pi_g & \bar{\pi}_g & \\
 m_l = 1 & m_l = -1 & \\
 \uparrow & \uparrow & {}^3\Sigma_g \\
 \uparrow & \downarrow & {}^1\Sigma_g \\
 \downarrow\uparrow & & {}^1\Delta_g
 \end{array}$$

Verhalten der Σ -Zustände bezüglich Reflexion:

Problem: Die betrachteten MO's haben kein definiertes Verhalten gegenüber Reflexion.

Lösung: Benutze folgenden Weg:

- Slater-Determinanten (SD) aus $(1\pi_g)^2$ bilden,
- aus den SD die Zustände ${}^3\Sigma_g^-; {}^1\Sigma_g^-; \Delta_g$ konstruieren.

qualitativ: Je eines der $1\pi_g$ -Elektronen besetzt ein $\pi_g^{(x)}$ und ein $\pi_g^{(y)}$ MO ((x,z)-Ebene als sei Reflexionsebene).

Eines der Elektronen hat + Symmetrie und das andere hat - Symmetrie. Daraus folgt die Gesamtsymmetrie -.

Bei positiver Symmetrie des Spins, also parallele Spins gilt:

$${}^3\Sigma_g^- ,$$

bei negativer Spin-Symmetrie, also antiparallelen Spins gilt:

$${}^1\Sigma_g^+$$

Zusammenfassung: Mögliche Zustände sind:

$${}^3\Sigma_g^-; \Delta_g; {}^1\Sigma_g^+$$

Die Hund'sche Regel sagt:

$$O_2 X^3\Sigma_g^- \text{ ist der Grundzustand des Moleküls}$$

Definition:

- Der Grundzustand wird mit X bezeichnet,
- angeregte Moleküle derselben Multiplizität werden mit A, B, \dots bezeichnet,
- angeregte Moleküle anderer Multiplizität werden mit a, b, \dots bezeichnet.

$$O_2 : \dots (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^2$$

O_2^+ : Es wird bei der Ionisation ein $1\pi_g$ -Elektron entfernt:

$$(1\pi_u)^4 1\pi_g \Rightarrow {}^2\Pi_g$$

$$O_2^+ X^2\Pi_g$$

O_2^- : Es wird ein Elektron angelagert:

$$(1\pi_u)^4 (1\pi_g)^3$$

z.B. sei $1\pi_g^{(x)}$ voll besetzt mit $\uparrow\downarrow$

$$\Rightarrow 1\pi_g^{(y)} = O_2^- X^2\Pi_g$$

Viele O_2^* -Zustände entstehen durch:

$$\text{z.B.: } (1\pi_u)^3 (1\pi_g)^3$$

$$\text{z.B.: } c^1\Sigma_u^-; C^3\Delta_u; A^3\Sigma_g^+$$

Angeregte Zustände von O_2^+ entstehen durch Ionisation von z.B. $(1\pi_u)^3 (1\pi_g)^3$:

$$(1\pi_u)^3 (1\pi_g)^2 \text{ z.B.: } a^4\Pi_u$$

MO-Diagramme zur Beschreibung von Stoßprozessen:

Bauregeln:

1. Symmetrieerhaltung bei Änderung von R :

- $g \leftrightarrow g$
- $u \leftrightarrow u$
- $\lambda = cont$

2. Erhaltung der Zahl der radialen Knoten wenn R geändert wird.

Die Zahl der radialen Knoten ist $n_r = n - l - 1$.

Bespiel: $\sigma_g 2p$ -MO ($n - l = 1$) korreliert nicht mehr mit $3s\sigma_g$ -MO ($n - l = 3$), sondern mit $3d\sigma_g$ ($n - l = 1$), andererseits korreliert $3s\sigma_g$ mit $\sigma_g 3s$.

Definition:

Das entstehende MO-Diagramm für die Korrelation *Diabatischer MO's* (1977, Fano; Lichten; Barat

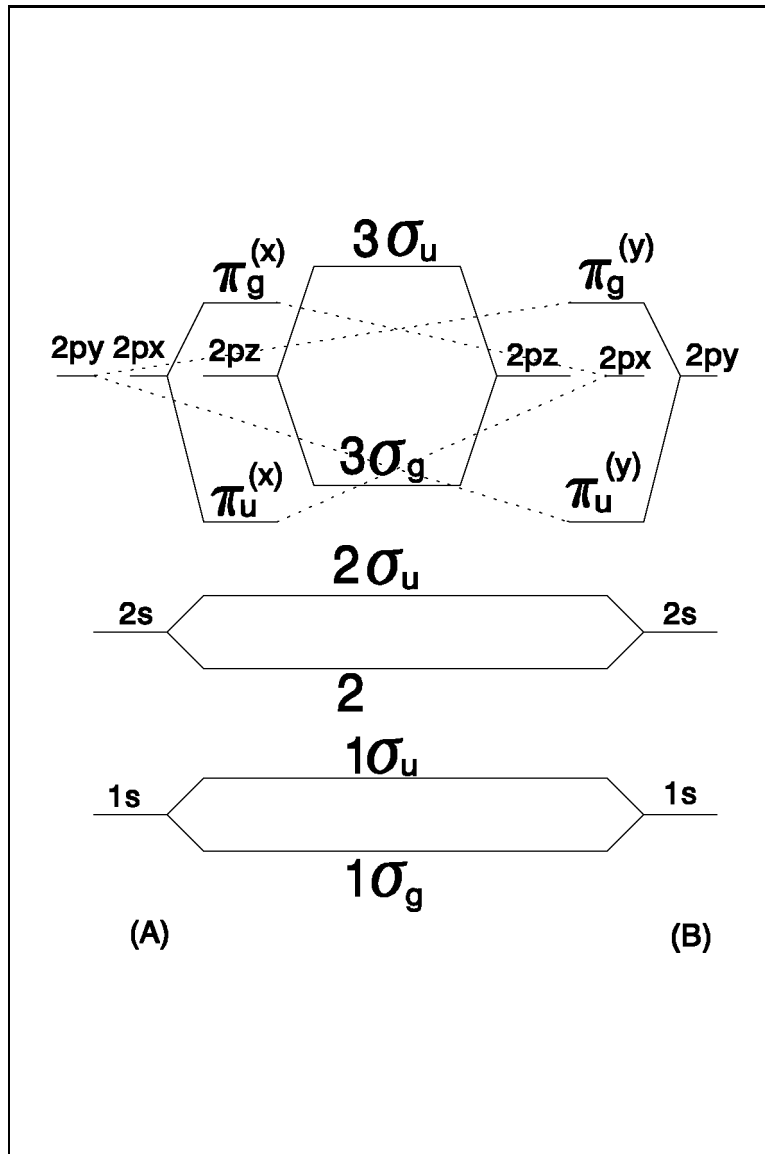


Abbildung 2.16: Energieaufspaltung der MO's

Kapitel 3

Übergänge in Molekülen

siehe *B.J.*

Die Wahrscheinlichkeit vom Zustand $|i\rangle$ zum Zustand $|f\rangle$ zu gelangen ist proportional zum Betragsquadrat des Matrixelements:

$$\langle i|S|f\rangle \quad S: \text{Störoperator der den Übergang auslöst}$$

3.1 Elektronische Übergänge in Molekülen

$$\phi_{e'} \rightarrow \phi_e$$

Für Dipolübergänge gilt:

$$\vec{\mu} = e \sum_i Z_i \vec{R}_i - \sum_j \vec{r}_j$$

Die geometrische Anordnung ist aus Abbildung 3.1 zu entnehmen.

wobei folgendes gilt:

\vec{r}_j : Ortsvektoren des Elektron j ,

\vec{R}_i : Ortsvektoren der Kerne

bezüglich eines raumfesten Ursprungs.

Zustände in B.O.-Näherung:

$$\psi_\alpha = \frac{1}{R} \psi_e(\vec{q}_j, \vec{R}) \psi_\nu^{(e,J)}(R) * H_{j,M_J,\Lambda}(\Theta, \phi)$$

Diskussion:

1. $\psi_e(\vec{q}_j, \vec{R})$: Lösung der elektronischen SGL in einem Koordinaten-System, welches mit der KVA mitotiert.
2. nur wenn $\Lambda = 0$ (Molekül ist im Σ -Zustand) ist, ist der (Φ, Θ) -Anteil der ψ_α durch $Y_{J,M_J}(\Theta, \Phi)$ gegeben. sonst ($\Lambda \neq 0$):

$$H_{J,M_J,\Lambda} : \text{EF zu den Operatoren } J^2, J_z, L_z$$

Gesucht:

$$\langle i|\vec{\mu}|f\rangle \text{ speziell } \mu_z \neq 0 \text{ sonst } 0$$

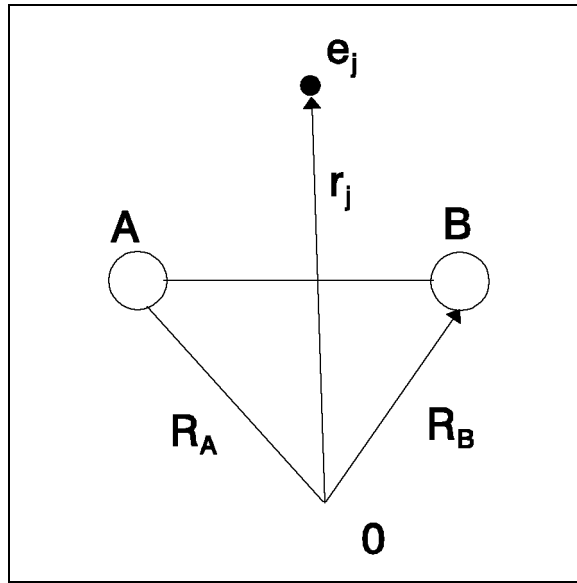


Abbildung 3.1: geometrische Anordnung des Moleküls

Dieses gilt in einem molekülfesten System, aber im raumfesten System gilt: $\mu_{x'}, \mu_{y'}, \mu_{z'} \neq 0$.

$$\begin{bmatrix} \mu_{x'} & = & \mu_z \sin \Theta \cos \Phi \\ \mu_{y'} & = & \mu_z \sin \Theta \sin \Phi \\ \mu_{z'} & = & \mu_z \cos \Theta \end{bmatrix} = d(\Theta, \Phi)$$

Zu berechnen ist:

$$\langle e', \nu', J', M_J', \Lambda' | \mu_z(R) \cdot d(\Theta, \Phi) | \dots \rangle$$

Dieses Faktorisiert in zwei Anteile:

- Integral über elektronische Koordinaten ϱ_j und R ,
- Integral über (Θ, Φ) .

$$\mu_{i \rightarrow f} = \langle \nu' | \langle \phi_{e'}(\vec{\varrho}_j, \vec{R}) | \mu_z(R) | \phi_e(\vec{\varrho}_j, \vec{R}) \rangle \nu \rangle * \langle H_{J', M_J', \Lambda'}(\Theta, \Phi) | d(\Theta, \Phi) | J_{J, M_J, \Lambda}(\Theta, \Phi) \rangle$$

für eine beliebige Komponente des Matrixelements von $\langle \vec{\mu} \rangle$.

Diskussion: Inneres Integral $\int d^3 \varrho_j \dots$,
äußeres Integral $\int d^3 R \cdot R^2 \dots$

Fall A: Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen

Im Allgemeinen ändert sich auch $|\nu\rangle, |J, M_J\rangle$.

Definition: $\mu_{if}(R) = \langle \phi_{e'} | \mu_z(R) | \phi_e \rangle$

Näherung: $\mu_{if}(R) \approx \mu_{if}(R = R_e)$.

$$\Rightarrow \mu_{i \rightarrow f} = \mu_{if}(R_e) \cdot \langle \nu' | \nu \rangle \cdot \langle H' | d(\Theta, \Phi) | H \rangle$$

Diskussion:

1. ν und ν' gehören zu verschiedenen elektronischen Zuständen und sind daher nicht orthogonal $\langle \nu' | \nu \rangle \neq \delta_{\nu' \nu}$.

$$\langle \nu' | \nu \rangle = \int dR R^2 \frac{1}{R} \psi_{\nu'}^{(i)}(R) \psi_{\nu}^{(f)}(R)$$

Die Übergangsrate ist daher proportional zu $|\langle \nu' | \nu \rangle|^2$.

Definition: $|\langle \nu' | \nu \rangle|^2$ heißt *Franck-Condon-Faktor* für den Übergang ($e \rightarrow e'$) zwischen den Schwingungs-Zuständen $|\nu'\rangle \rightarrow |\nu\rangle$

Franck (1925) klassisch:

Die Kernbewegung ist langsam im Vergleich zum Übergang. Daher ändert sich weder der Kernabstand noch die Geschwindigkeit beim Übergang. (Siehe Abb.3.2)

Condon: Der Übergang passiert dort, wo ein besonders großer Überlapp zwischen den Schwin-

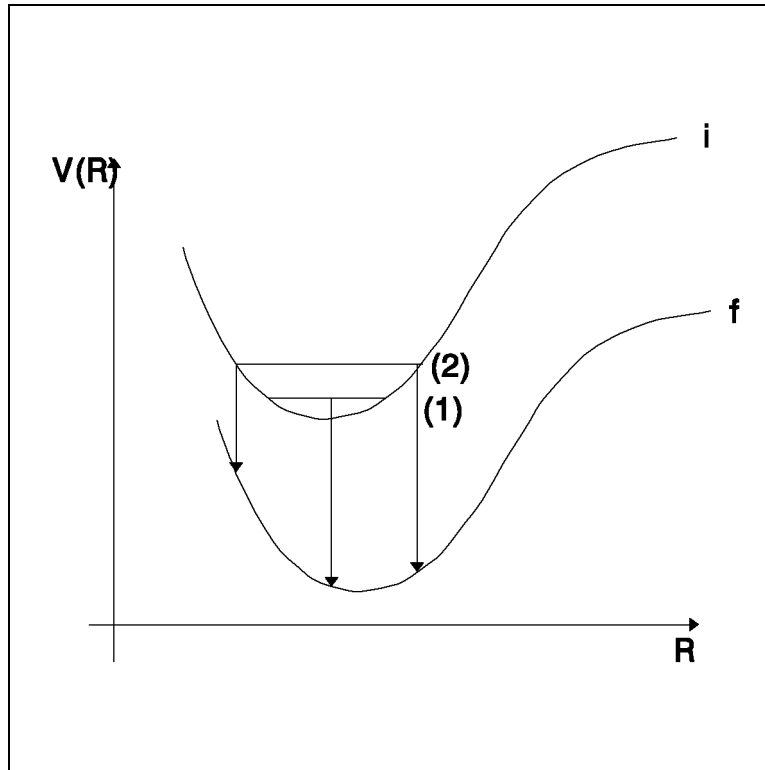


Abbildung 3.2: Franck-Condon-Prinzip

gungszuständen (ν', ν) besteht.

2. Diskussion des Winkelanteils:

$$\langle H' | d(\Theta, \Phi) | H \rangle \text{ liefert die Auswahlregeln für } J, M_J, \Lambda$$

Definition: $|\langle H' | d | H \rangle|^2$ heißen *Hönl-London-Faktoren*.

Auswahlregel für J, M_J, Λ (Vektormodell)

Siehe Abb.3.3

Fall 1: $\Lambda = 0$ (Σ -Zustand)

Feststellung: Es gilt $\vec{J} = \vec{N}$. Beim Übergang wird ein Photon emittiert, welches eine

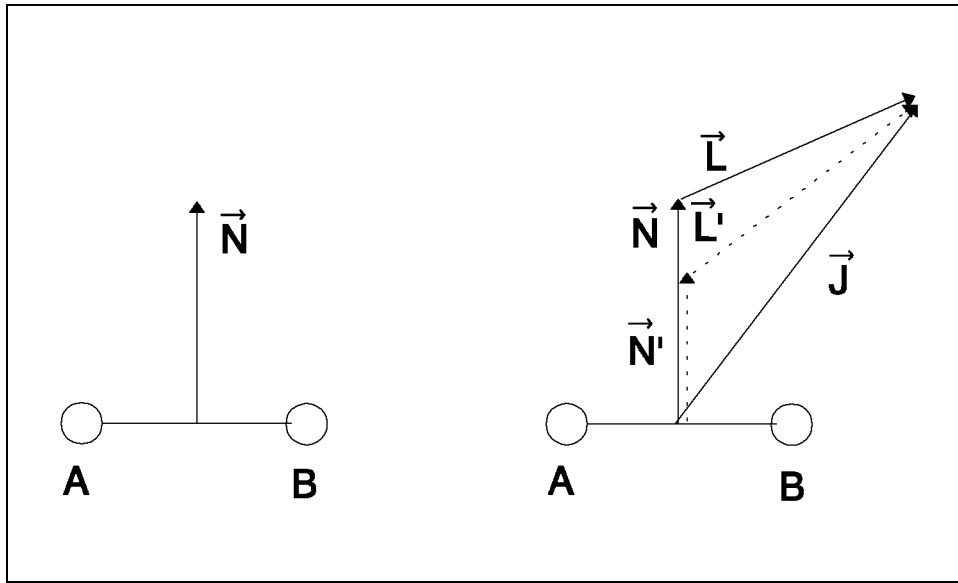


Abbildung 3.3: Vektormodell

Einheit Drehimpuls mitnimmt. Daher gilt:

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$$

Fall 2: ($\Lambda \neq 0$):

Es gilt: $\vec{J} = \vec{N} + \vec{L}$. J_z kommt nur von \vec{L} her, weil \vec{N} senkrecht auf der KVA steht.

Feststellung: \vec{J} unverändert ist dann möglich, wenn sich gleichzeitig $\vec{N} \rightarrow \vec{N}'$ und $\vec{L} \rightarrow \vec{L}'$ in geeigneter Weise ändert. Daher ergeben sich folgende Auswahlregeln:

$$\Delta M_J = 0, \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

$\Delta \Lambda = 0$, weil mit \vec{J} Erhalt auch J_z erhalten bleibt und damit auch L_z . Daher folgt:
 $\Delta \Lambda = 0$.

Fall B: Der elektronische Zustand bleibt erhalten

Vorbemerkung:

$$\underbrace{\langle e, \nu, J, M_J, \Lambda | \mu | e, \nu, J, M_J, \Lambda \rangle}_{\text{permanentes Dipolmoment des Moleküls}}$$

aber: Homonukleare Moleküle haben kein permanentes Dipolmoment.

Konsequenz:

$$\langle e, \nu, J, M_J, \Lambda | \mu | e, \nu', J', M_J', \Lambda' \rangle$$

sind wegen der Symmetrieeigenschaften der Moleküle ebenfalls null.

Daher gilt Folgendes: Vibration/Rotations-Spektren gibt es nur bei heteronuklearen Molekülen.

$$\mu_{i \rightarrow f} = \langle \nu' | \langle \phi_e | \mu_z(R) | \phi_e \rangle | \nu \rangle * \langle H' | d | H \rangle$$

Definition: $\langle \phi_e | \mu_z | \phi_e \rangle = \langle \mu_z(R) \rangle$ Die R -Abhängigkeit von $\langle \mu_z(R) \rangle$ muß mit berücksichtigt werden.

Entwickle daher $\langle \mu_z(R) \rangle$ um $R = R_e$:

$$\langle \mu_z(R) \rangle = \langle \mu_z(R_e) \rangle + \left(\frac{\partial}{\partial R} \langle \mu_z \rangle \cdot (R - R_e) \right) + \dots + (R - R_e)^n$$

Daraus folgt:

$$\mu_{i \rightarrow f} = \frac{\partial \langle \mu_z \rangle}{\partial R} \langle \nu' | (R - R_e) | \nu \rangle * \langle H' | d | H \rangle$$

Beachte: $\langle \nu' | \nu \rangle = 0$, wenn $\nu = \nu'$ weil $\langle \nu' | \nu \rangle$ orthogonal ist, da sie zu einem elektronischen Zustand gehören. Diskussion:

Die Auswahlregel für die Vib-Übergänge wird durch die Matrixelemente der $(R - R_e)$ reguliert. Damit $\mu_{i \rightarrow f} \neq 0$ ist, muß der Drehimpuls stimmen (H.L.-Faktoren $\neq 0$)

$$\Delta J = 1 \text{ R-Zweig}$$

$$\Delta J = -1 \text{ U-Zweig}$$

Auswahlregel für Vib.:

- (1) Zeige: In guter Näherung gilt: $\Delta \nu = \pm 1$,
- (2) Zeige: Mit schwacher Intensität: $\Delta \nu = \pm 2, \pm 3, \dots$

3.2 Augerübergänge

Nur der elektronische Anteil von $\mu_{i \rightarrow f}$ ist anders zu berechnen. Der Störoperator ist jetzt der Coulomb-Operator,

aber die Faktorisierung im elektronischen Anteil in FC-Faktor und HL-Faktor bleibt wie früher erhalten. Daher gilt:

Die Vibr.-Struktur im Auger-Prozeß im Molekül wird durch den FC-Faktor bestimmt.

3.3 Photoionisation

Der Störoperator ist der Dipoloperator

Anfangszustand $|i\rangle$: Grundzustand des neutralen Atoms/Moleküls

Endzustand $|f\rangle$: Zustand des Ions und des emittierten Elektrons.

Diskussion:

$$|\mu_{i \rightarrow f}|^2 \propto (\text{elektr. Anteil}) \cdot FC \cdot HL$$

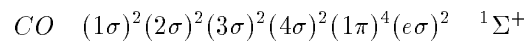
Wie bisher: Zerlegung in obige Anteile.

$$P_{\nu \nu'} \propto |\mu_{if}|^2 \cdot |\langle \nu | \nu' \rangle|^2$$

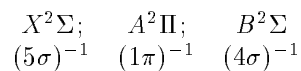
Der Winkelanteil kann weglassen werden, weil die Winkel experimentell nicht aufgelöst werden.

Beispiel: Photoemission von $CO \rightarrow CO^-$:

Grundzustandskonfiguration:



Ionisation mit HeI (21.2eV):



Kapitel 4

Spektroskopie an Molekülen auf Oberflächen

Problem: Information über die Struktur eines Moleküls auf der Oberfläche und möglichst wenig Informationen von der Oberfläche.

Daher benötigt man eine Sonde, die nur auf die adsorbierten Moleküle trifft. Dieses wird von langsamen Atomen und Molekülen erreicht.

Beispiel:

1. Beugung von Helium-Atomen mit thermischer Energie ($<100\text{meV}$).
HAS:Helium Atom Streuung.
Information über die geometrische Struktur einer Oberfläche (OF).
2. **LEIS:Low Energy Ion Scattering**
Die Änderung der Energie der Ionen ΔE liefert Aussagen über den chemischen Zustand der OF.
3. **IIES:Ion Impact Electron Spectroskopie**
(**INS:Ion Neutralisation Spectroskopie**) (siehe Abb.4.1).
Die kinetische Energie der abgelösten Elektronen liefert Informationen über die elektronische Struktur der obersten Schicht der OF.
4. **MIES:Metastable Impact Electron Spectroskopie**
(**MDS:Metastable Deexcitation Spectroskopie**) (siehe Abb.4.2)
Die potentielle Energie wird ausgenutzt um mittels verschiedener Augerprozesse Elektronen mit der kinetischen Energie E_{kin} zu erzeugen. Die kinetische Energie der Elektronen liefert die Informationen über den elektronischen Zustand der OF.

4.1 MIES:

MIES-Quelle

Die Quelle ist in Abb.4.3 schematisch dargestellt:

Die ungerichtete thermische Energie wird in gerichtete kinetische Energie umgewandelt. Die Anregung erfolgt mit einem Elektronenstrahl. Es finden folgende Anregungsprozesse statt:



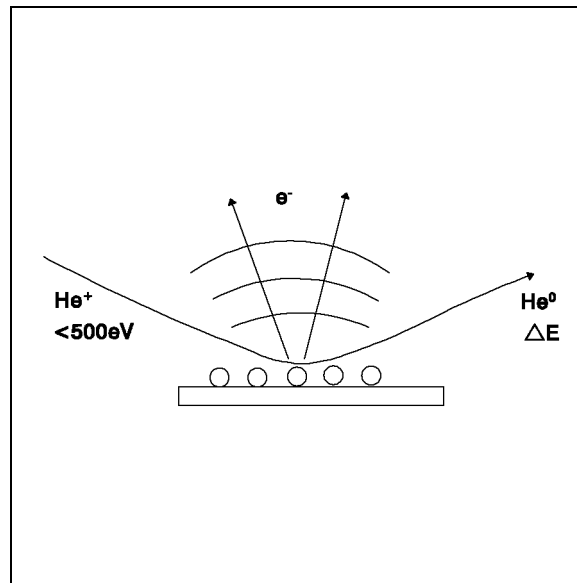
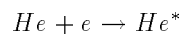


Abbildung 4.1: IES



Zusammensetzung des Strahls:

(1) Angeregte Helium Atome:

- gewünschte metastabile Zustände
- $He(2^1P) \rightarrow He(1^1S)$. Daher gibt es einen HeI -Strahl. Deshalb ist UPS möglich.
- Rydberg Atome: Diese werden durch ein elektrisches Feld gequenchth.

(2) He Grundzustandsatome mit thermischer Energie und schnelle Atome ($E_{kin} \sim 10\text{eV}$).

(3) He^+ Ionen

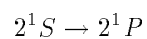
Flugzeitanalyse (siehe Abb.4.4) zur Trennung von

- He^* metastabile Atome
- HeI -Photonen
- Schnelle He^0 -Grundzustands-Atome

Optisches Pumpen:

Das Prinzipschema ist in Abb.4.5 zu sehen:

Es wird Licht mit der Wellenlänge $2.07\mu\text{m}$ eingestrahlt. Dieses induziert folgenden Übergang:



2^1P zerfällt mit 21.2 eV in 1^1S . Daher gibt es einen reinen 2^3S He^* -Strahl. Bei einer Elektrodenenergie von 40 eV erhält man 90 Prozent 2^3S , während man bei 240 eV nur 50 Prozent 2^3S erhält.

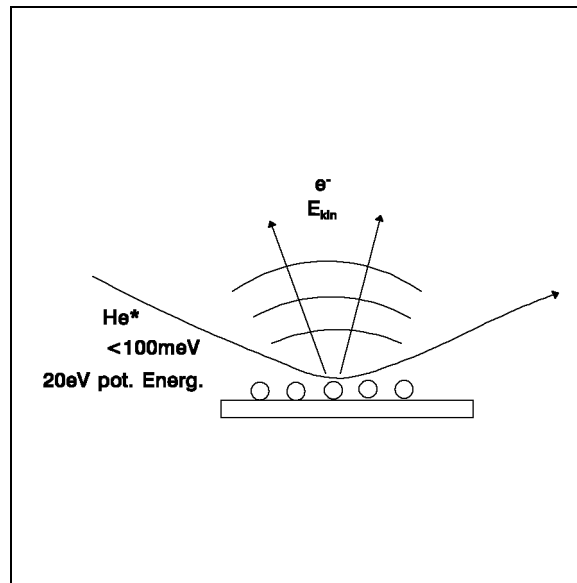
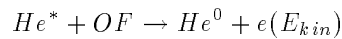


Abbildung 4.2: MIES

Strahlennachweis:

Elektron-Emission aus Metallen:



Alternative Methode zur Erzeugung von He^* -Atomen:

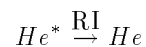
Eine Kalt-Kathoden Entladung in He (1 Torr) liefert mehr als 70 Prozent 2^3S -Atome. Es werden ebenfalls $He^*(2^1P)$ Atome, daher gibt es wegen $He(2^1P) \rightarrow 1^1S$ auch UV-Photonen (HeI -Photonen)

Mögliche Augerprozesse:

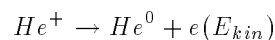
Es gibt folgende Prozesse:

(A) Resonanz Ionisation und Auger Neutralisation RI+AN:

1. Resonanz-Ionisation von He^* (RI)

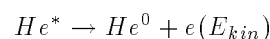


2. Auger Neutralisation (AN) unter Beteiligung von zwei Elektronen der OF.



(B) Augerabregung (AD: **A**uger **D**eexcitation)

AD ist ein zwei Elektronen Prozeß, wobei ein Elektron der OF und ein $2s$ Elektron der metastabilen Helium-Atome stammt.



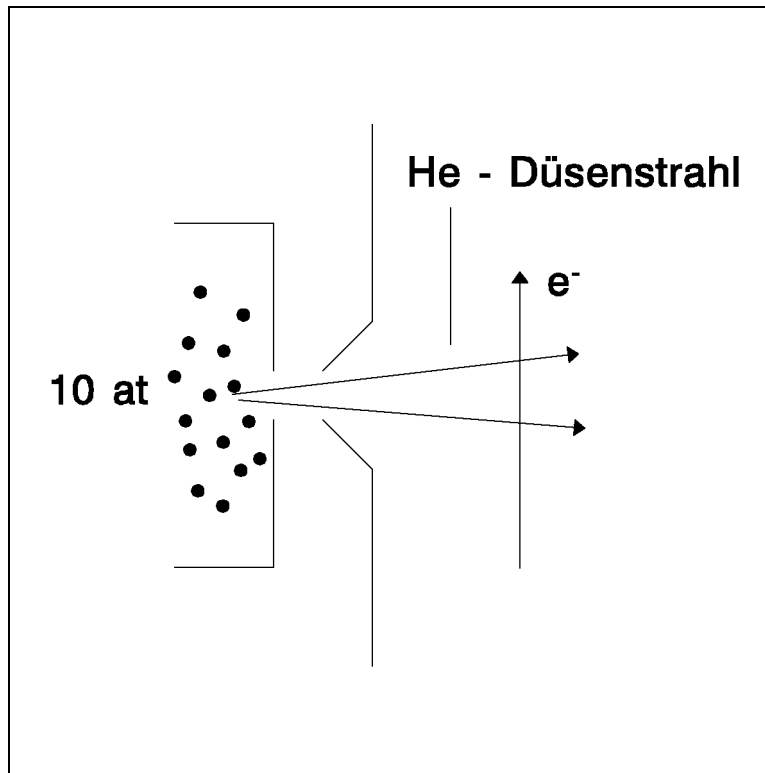


Abbildung 4.3: MIES-Quelle

(C) Autodetachment (AU). Hierbei ist nur ein Elektron der OF in den Vorgang involviert. Durch Resonante Ionisation entsteht ein Zustand, der in einem AU Prozeß (siehe Autoionisation von früher) zerfallen kann.

(B) passiert, wenn die Austrittsarbeit kleiner als die Bindungsenergie ist, z. B. bei adsorbierten Atomen auf der OF, denn sonst dominiert Prozeß (A).

(A) dominiert, wenn dieser Prozeß stattfinden kann, d.h. wenn RI möglich ist.

Auger Deexcitation AD: Der Prozeß ist in Abb.4.6 dargestellt.

1. Verfügbare Energie die bei AD auf das Elektron übertragen werden kann:

$$E_{1s} - \phi - E_B$$

2. Energie, die zugeführt werden muß, um das $2s$ Elektron abzutrennen: E_{2s}

3. Kinetische Energie, die dem zugehörigen $2s$ Elektron als kinetische Energie zur Verfügung steht:

$$\begin{aligned} E_{kin} &= (E_{1s} - \phi - E_b) - E_{2s} \\ &= (E_{1s} - E_{2s}) - \phi - E_B \\ &= E^* - \phi - E_B \end{aligned}$$

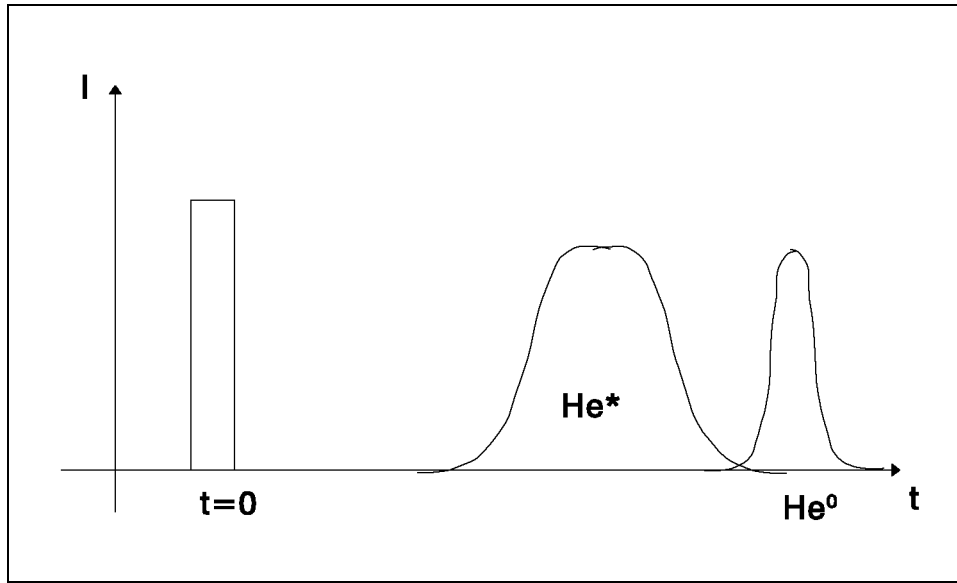


Abbildung 4.4: Flugzeitanalyse

Zum Vergleich: UPS:

$$E_{kin} = h\nu - \phi - E_B$$

Der Unterschied ist nur quantitativ, weil $(h\nu - E^*)$ auftritt. UP-Spektren und MIE-Spektren sind um $(h\nu - E^*)$ verschoben. Ein weiterer Unterschied besteht in der Oberflächenempfindlichkeit. MIES sieht nur die Oberfläche, während UPS die ersten 3 Monolagen spürt.

Übergangswahrscheinlichkeiten für AD:

Wang/Ertl: SS 93 (80) 75

Wondratschek: SS 180 (87) 182

$$\text{Goldene Regel: } P_{AD} \propto \varrho(E) |\langle \psi_i | \frac{1}{r_{12}} | \psi_f \rangle|^2$$

Zu beachten ist, daß es zwei mögliche Prozesse gibt (Abb.4.7), einen Austauschprozeß und einen direkten Prozeß.

Für den Austauschprozeß gilt:

$$\langle i, 2sHe | \frac{1}{r_{12}} | 1sHe, \vec{k}_f \rangle$$

Für den direkten Prozeß gilt:

$$\langle i, 2sHe | \frac{1}{r_{12}} | \vec{k}_f, 1sHe \rangle$$

Zu zeigen ist, daß der direkte Prozeß unwahrscheinlich verglichen mit dem Austauschprozeß ist.

$$P_{AD} = \frac{2\pi}{\hbar} \int \varrho(E, k_f = |\langle \dots \rangle|^2 d\vec{k}_f$$

Das Matrixelement wird im wesentlichen vom Überlapp $|1sHe\rangle$ und $|i\rangle$ bestimmt.

$$|1sHe\rangle \approx \delta(r_1 - d_{He-M})$$

$$\frac{1}{r_{12}} \approx \frac{1}{d_{He-M}},$$

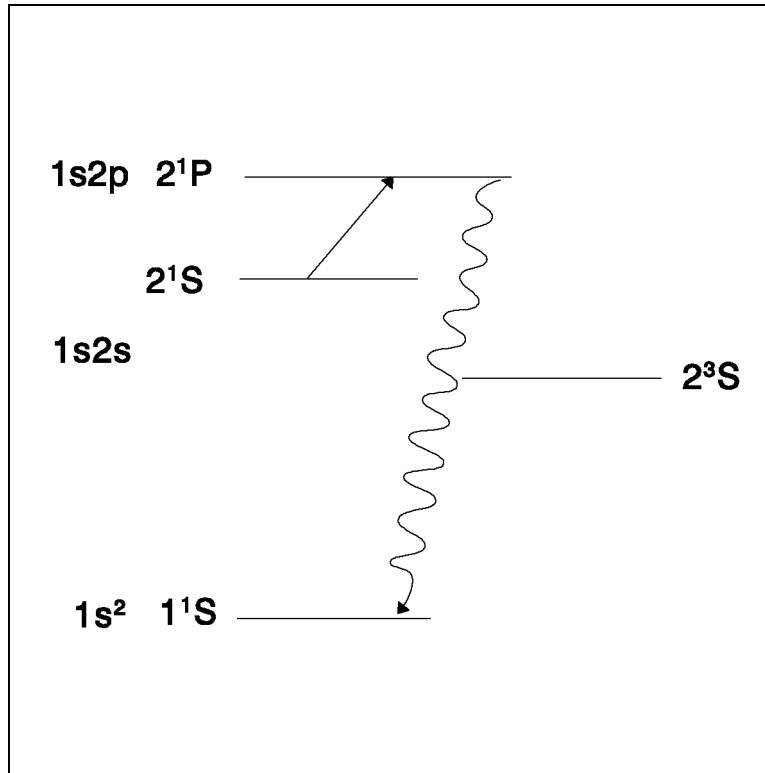


Abbildung 4.5: Optisches Pumpen

weil $1sHe$ am He-Atom lokalisiert ist.

$$\langle i, 2sHe | \frac{1}{r_{12}} | 1sHe, \vec{k}_f \rangle \approx \frac{1}{d_{He-M}} \langle i | 1sHe \rangle \langle 2sHe | \vec{k}_f \rangle \approx \frac{1}{d_{He-M}} S_1 \cdot S_2$$

$S_1 \cdot S_2$ ist exponentiell von d_{He-M} abhängig

Auger Neutralisation:

Der Prozeß ist in Abb.4.8 dargestellt:

Alle Paare, die um $\pm\epsilon$ über, bzw. unter ζ liegen, liefern dieselbe kinetische Energie. Die maximale kinetische Energie ergibt sich zu:

$$E_{kin}^{max} = E_{1s} - \phi - \phi = E_{1s} - 2\phi$$

Die kinetische Energie, wenn beide Elektronen von der Unterkante des VB kommen ist:

$$E_{kin} = E_{1s} - 2\phi - 2B$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit gilt:

$$P(\zeta) \propto \int_{-\zeta}^{\zeta} N(\zeta + \epsilon) \cdot N(\zeta - \epsilon) d\epsilon$$

wobei $N(E)$ die Zahl der besetzten Oberflächenzustände (SDOS) ist.

Es wird angenommen, daß die Wahrscheinlichkeit für die AN im betrachteten ϵ -Bereich konstant ist.

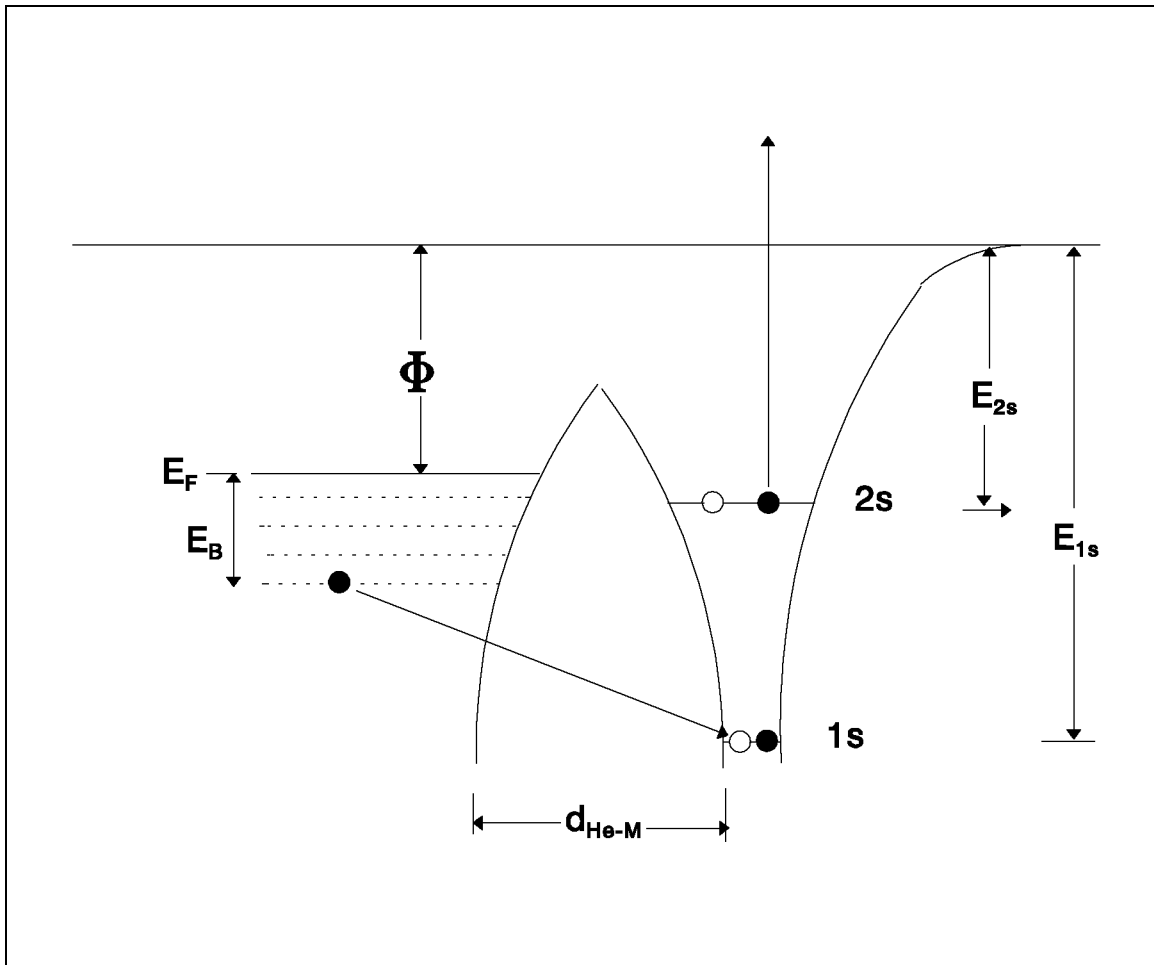


Abbildung 4.6: Auger Deexcitation

Autodetachment von He^{-*}

Prozeß: Bildung von He^{-*} aus He^* durch RI (siehe Abb.4.9):

E'_{2s} ist die Energie, die benötigt wird, um ein weiteres Elektron an $He^*(1s2s)$ anzulagern. Damit dieses passieren kann, muß Folgendes gelten:

$$E'_{2s} > \phi$$

wobei E'_{2s} auch Elektronenaffinität genannt wird. Sie beträgt ca. 1 eV.

1. $He^*(1s2s) \xrightarrow{RI} He^{-*}(1s2s^2)$
2. $He^{-*}(1s2s^2) \xrightarrow{AU} He(1s^2) + e(E_{kin})$

4.2 Molekülspektroskopie an Adsorbaten (am Beispiel von Sauerstoff-Komplexen

- O_2 -Moleküle treffen auf eine Oberfläche: z.B. Alkali/W(110).

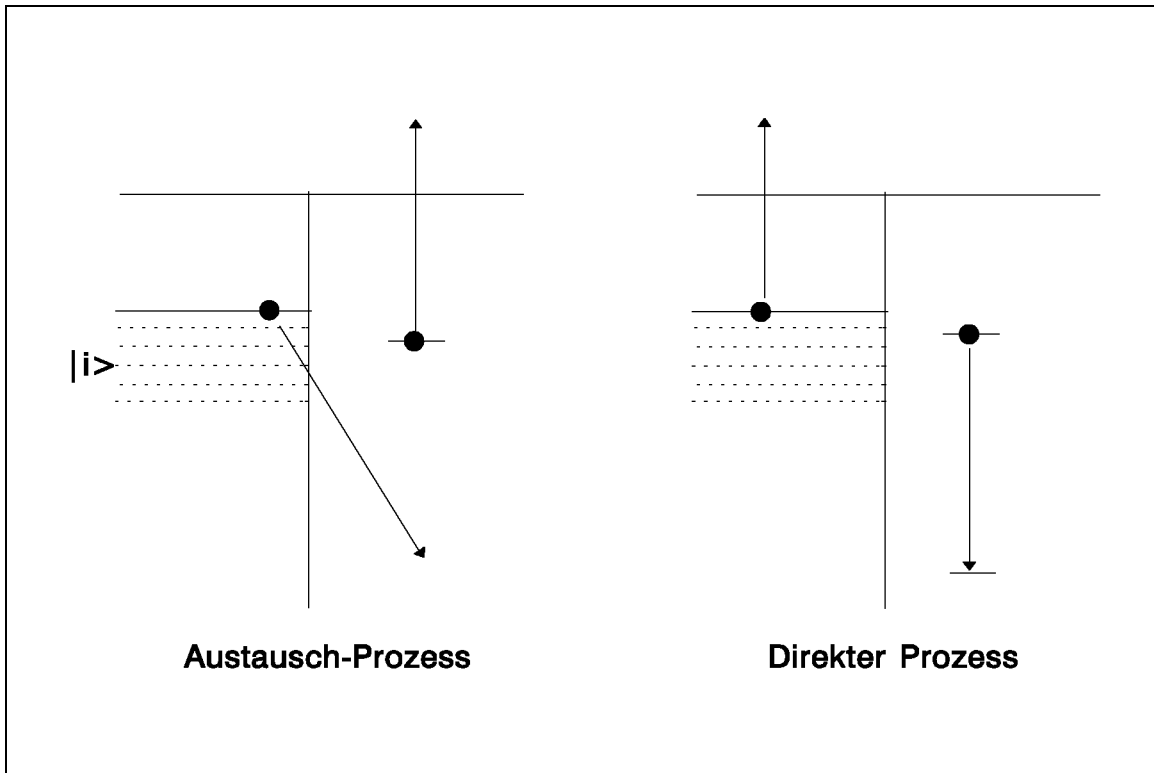


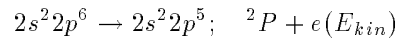
Abbildung 4.7: Verschiedene AD-Prozesse

- Übertragung von Ladung zum Sauerstoff
 ⇒ Verstärkung der Besetzung des antibindenden $\pi 2p$ -MO's
 ⇒ Lockerung der Bindung
 ⇒ unter Umständen Dissoziation des $O_2^{\delta-}$ -Komplexes.

4.2.1 Qualitative Überlegung zum Aussehen der Elektronen-Spektren

Sü et al: *J. Elec. Spectra. Rel. Phenom.* 31 (83) 221

z.B. O_2^- : $2s^2 2p^6$ Konfiguration (Ne-Konfiguration). Ionisation liefert daher nur einen Endzustand:



Molekülionisation: Speziell: O_2^- (siehe $CO \rightarrow CO^+$)

$O_2^{2-} \rightarrow O_2^-$: Franck-Condon-Prinzip: Vertikaler Übergang $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ bei $R_e(O_2^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$.

Elektronen-Konfiguration: $O_2^{2-} : \dots (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2 (1\pi_g)^4; \quad {}^1\Sigma_g^+$

Erwartung: 3 Strukturen:

- Ablösung eines Elektrons aus $1\pi_g$ mit der Bildung von O_2^- ; ${}^2\Pi_g$
- Ablösung eines Elektrons aus $3\sigma_g$: O_2^- ; ${}^2\Sigma_g^+$
- Ablösung aus $1\pi_u$: O_2^- ; ${}^2\Pi_u$

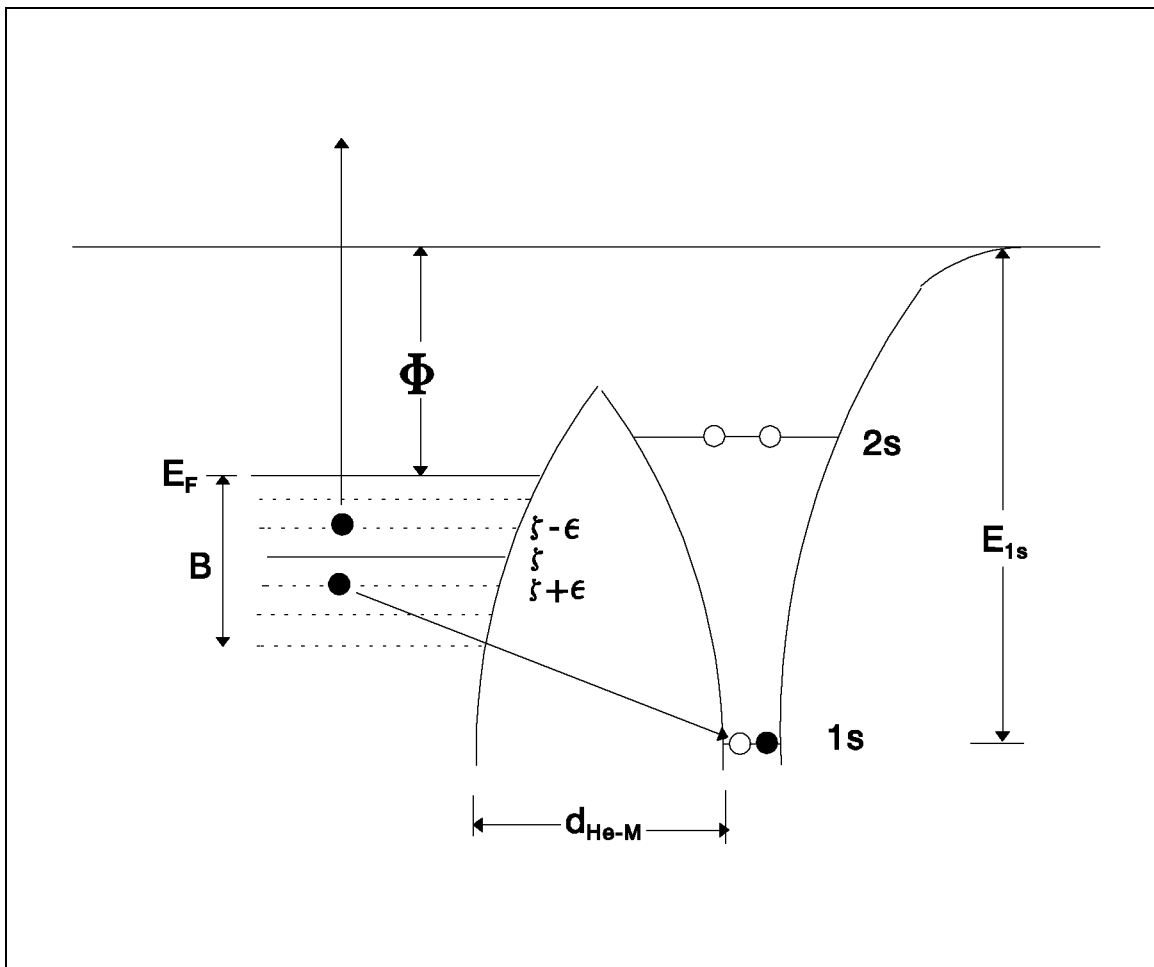


Abbildung 4.8: Auger Neutralisation (AN)

Es gibt dabei folgende Bindungs-Energien:

$(1\pi_g)^{-1}$	${}^2\Pi_g$	-3.3 eV
$(1\pi_u)^{-1}$	${}^2\Pi_u$	-6.4 eV
$(3\sigma_g)^{-1}$	${}^2\Sigma_g^+$	-7.8 eV

Diskussion weiterer Prozesse: $O_2^- \rightarrow O_2 + e$

$$O_2^- : \dots (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2 (1\pi_g)^3 \quad X^2\Pi_g$$

- Ablösung aus dem $1\pi_g$ Orbital:

$$\dots (1\pi_g)^2 \Rightarrow {}^3\Sigma_g^-; {}^1\Delta_g; {}^1\Sigma_g^+$$

- Ablösung aus $1\pi_u$:

$$\dots {}^1\Sigma_u^-; {}^3\Delta_u; {}^3\Sigma_u^+; {}^3\Sigma_u^-; {}^1\Delta_u; {}^1\Sigma_u^+$$

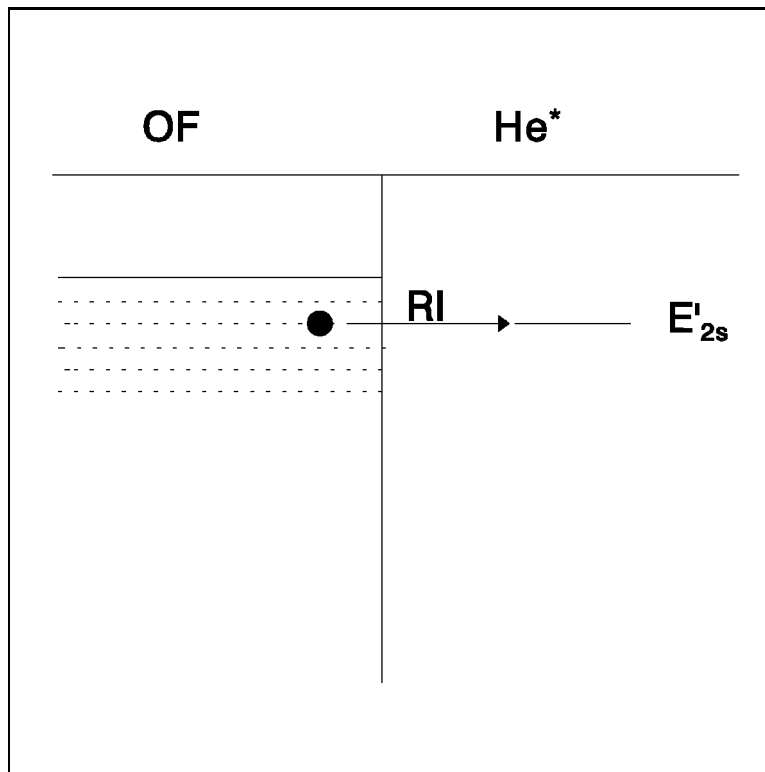


Abbildung 4.9: Autodetachment

Kapitel 5

Streuphysik (Physik der Moleküle in nichtgebundenen Zuständen)

Grundlegende Begriffe:

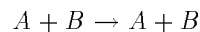
Ein typisches Streuexperiment ist in Abb.5.1 dargestellt:

Einzelstoßbedingung: (**A**) soll nur mit einem Atom der Sorte (**B**) in Wechsel-Wirkung stehen.

Mögliche Stoßprozesse:

1. Elastische Streuung:

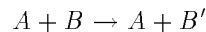
Weder die innere Struktur, noch die innere Energie der Teilchen ändert sich, es gibt nur einen Impulsaustausch.



Die Ablenkung erfolgt in θ , die von der WW zwischen (**A**) und (**B**) abhängt.

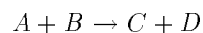
2. Inelastische Streuung:

Eines oder beide Teilchen ändern ihren inneren Zustand:



- Elektronische Anregung: $H^+ + H(1s) \rightarrow H^+ + H^*(2s)$
- Ionisation
- Ladungsaustausch: $H_A^+ + H_B(1s) \rightarrow H_A(1s) + H_B^*$
- usw.

3. Reaktive Streuung (z.B. chemische Reaktion)



Zusammenhang mit der SGL:

2 Kerne, N Elektronen ($i = 1, \dots, N$)

$$(T_K + T_e + V_{iA} + V_{iB} + V_{AB})\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}) = E\psi$$

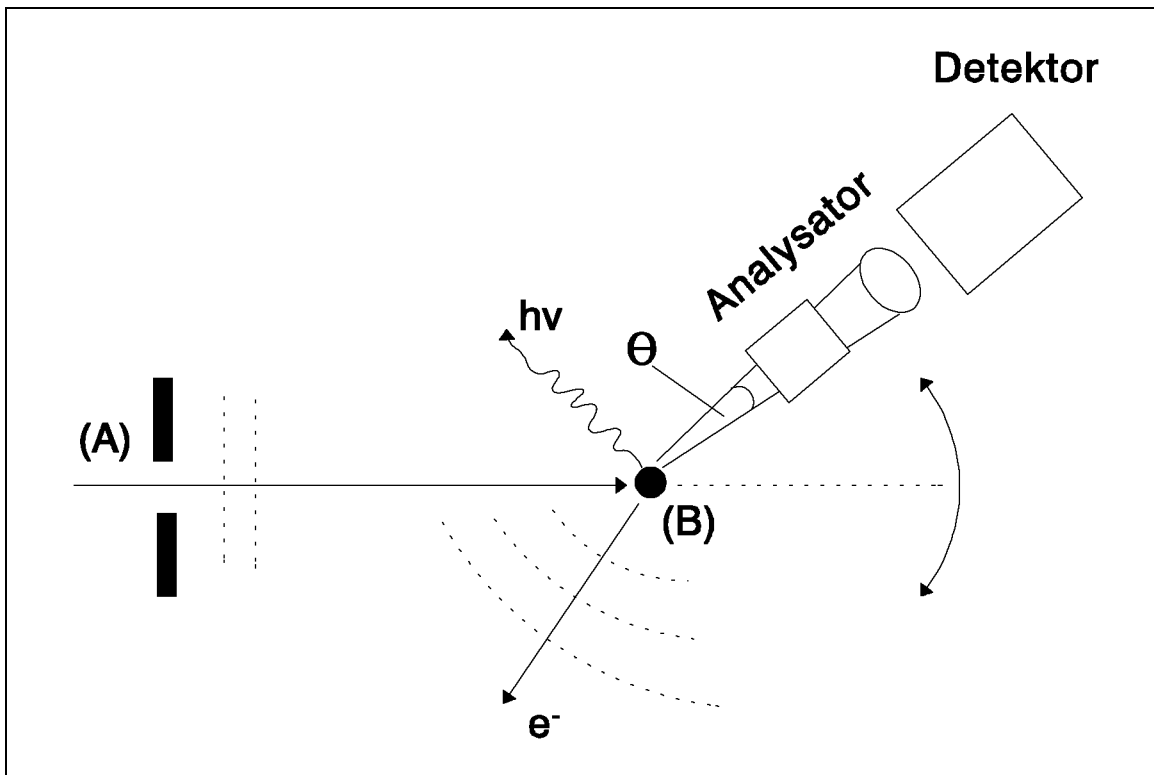


Abbildung 5.1: Streuexperiment

umgeschrieben:

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = \sum_k F_k(\vec{R}) \phi(\vec{r}_i; \vec{R})$$

$H_e \phi = E_e \phi_k$ H_e : Elektronischer Anteil des Hamilton-Operators

5.1 Klassifikation der Streuprozesse:

Elektronischer Zustand ändert sich nicht. Das System bleibt in ϕ_s

$$\Rightarrow \psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = F_s(\vec{R})\phi_s(\vec{r}_i; \vec{R}) \text{ B.O.-Näherung}$$

Die Kernbewegung erhalten wir aus:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + (E_\epsilon(\vec{R}) \cdot E) \right] F_s(\vec{R}) = 0$$

Asymptotische Randbedingungen: Nach der Streuung: Überlagerung einer von links einfallenden ebenen Welle und der auslaufenden Kugelwelle.

$$F(\vec{R}) = e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikR}}{R}$$

B.O.-Näherung: Vernachlässigung folgender Kopplungsterme:

$$\langle \phi_i | \nabla_R^2 | \phi_k \rangle F_k,$$

$$\langle \phi_i | \nabla_R | \phi_k \rangle \nabla_R F_k$$

Die Kopplungsterme sind klein, solange der Hauptteil der Stöße bei großen R stattfindet.

Reduzierung der elastischen Streuung mit klassischen Potential-Streuung:

Optik: Geometrische Optik ist eine gute Näherung, solange die Wellenlänge klein gegen die Ausdehnung der Hindernisse ist.

Hier: Klassische Behandlung der Streuung ist gut, solange die De Broglie Wellenlänge klein gegen die Ausdehnung des Störpotentials bleibt. Dieses ist erfüllt bei Atomenergie bis $T < 20K$.

Elastische Streuung:

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = F(\vec{R})\phi_s(\vec{r}_i; \vec{R})$$

Inelastische Streuung:

$$\psi = \sum_k F_k(\dots)\phi_k(\dots)$$

Querschnitts-Definition:

Querschnitt für bestimmten Streuprozess: Zahl der Ereignisse pro Zeit per Zahl der Streuer (B) bezogen auf den Fluß der einfallenden Teilchen (A).

Integraler Streuquerschnitt:

- Sie j der einfallende Fluß,
- n_T die Zahl der Target-Atome (B),
- N_s die Zahl der gestreuten Teilchen (A) pro Zeit.

$$N_s = j \cdot n_T \cdot Q \Rightarrow Q = \frac{N_s}{j \cdot n_T} \quad /m^2$$

Differentieller Streuquerschnitt:

$$dN = j \cdot n_T \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega$$

$$dN = j \cdot n_T \cdot \sigma(\theta, \phi) \cdot d\Omega$$

$$\sigma(\theta, \phi) = \frac{1}{j \cdot n_i} \cdot \frac{dN}{d\Omega}$$

$$Q = \int dR \frac{d\sigma}{d\Omega} = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

5.2 Klassische Behandlung der Potential-Streuung

siehe B/J Appendix I

Die elastische Streuung wurde zurückgeführt auf:

Streuung eines Massenpunktes μ in einem Potential-Feld $V(\vec{R})$ mit Beschränkung auf Zentralfelder $V(R)$. Dieses $V(R)$ erhält man wie folgt:

$$H_e \phi_s = E_e(R) \phi_s \quad E_e \approx V(R)$$

Die Geometrie des klassischen Streuexperimentes ist in Abb.5.2 dargestellt:

Hierbei gilt:

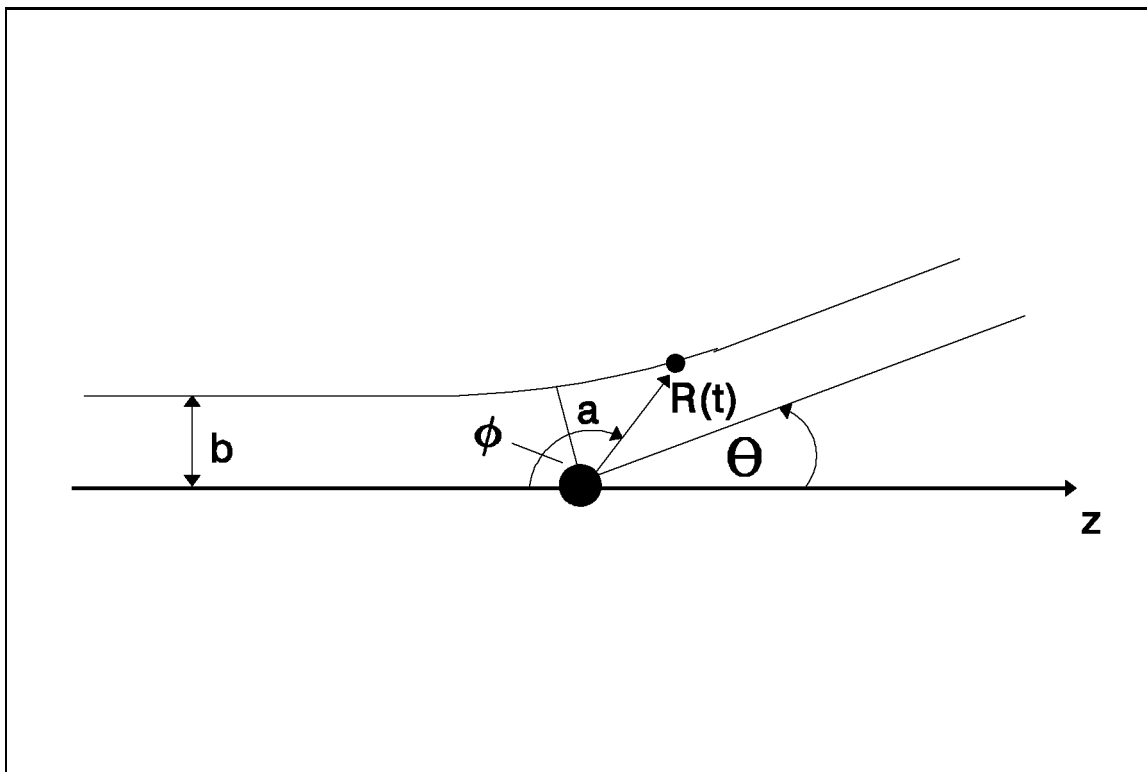


Abbildung 5.2: Geometrie des klassischen Streuexperimentes

$R(t)$: Momentaner Abstand

$\phi(t)$: Momentaner Winkel

θ : Streuwinkel, d.h. $\phi(t \rightarrow \infty)$

Das Ergebnis wird durch den Energie- und Drehimpulssatz geliefert.

Zusammenfassung:

- Zentrale Größe: klassische Ablenkfunktion $\theta(b)$
- θ kann positive und negative Werte annehmen, meßbar ist jedoch nur der Betrag.

- Es gibt folgendes effektives Potential:

$$V_{eff}(R) = V(R) + \frac{L^2}{2\mu R^2} = V(R) + \frac{Eb^2}{R^2}$$

$$\theta = \pi - 2b \int dR \frac{1}{R} \cdot \left(1 - \frac{V_{eff}}{R^2}\right)$$

Berechnung von $\sigma(\theta, \phi)$:

Alle jene Teilchen werden in der Kreisringelement $d\Omega$ gestreut, die aus dem Streuparameter-Intervall der Breite db um b stammen.

$$d\Omega = 2\pi \sin|\theta| d|\theta|$$

$$dN = j \cdot 2\pi b db$$

Ferner gilt:

$$\begin{aligned} dN &= j \cdot \sigma(|\theta|) 2\pi \sin|\theta| d|\theta| \\ \Rightarrow \sigma(|\theta|) &= \frac{b}{\sin|\theta|} \cdot \left| \frac{db}{d\theta} \right| \end{aligned}$$

Daher gibt es eine Verknüpfung von $\sigma(\theta, \phi)$ und der Ablenkfunktion θ mit b .

Achtung: Es können mehrere b_i -Werte ($i = 1, 2, 3$) zur Streuung in dasselbe $|\theta|$ führen:

$$\Rightarrow \sigma(|\theta|) = \sum_i \frac{b_i}{\sin|\theta|} \left| \frac{db_i}{d\theta} \right|_{b_i}$$

Die Berechnung erfolgt im allgemeinen numerisch. Eine analytische Lösung ist für folgenden Spezialfall möglich:

$$\begin{aligned} V(R) &= \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{R} \\ \Rightarrow \theta(b) &= 2 \arctan\left(\frac{A}{b}\right) \text{ mit } A = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2E} \\ \Rightarrow \sigma(|\theta|) &= \left(\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \cdot \frac{1}{16E^2 \sin^4\left(\frac{|\theta|}{2}\right)} \end{aligned}$$

5.2.1 Verlauf der klassischen Ablenkfunktion als Funktion von $|\theta|$

- Verlauf von $V(R)$ (für Atom-Atom Streuung). Der qualitative Verlauf ist in Abb.5.3 dargestellt.
- Für große R ($R \gg R_m$) $V = -\frac{C_w}{R^6}$ van der Waals-WW.
 $E_e(R)$: Ladungshüllen induzieren wechselseitig Dipole.

$$H_e = H_A + H_B + V(1, 2)$$

$$H_A = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{1A}}$$

$$H_B = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{1B}}$$

$$V(1, 2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right)$$

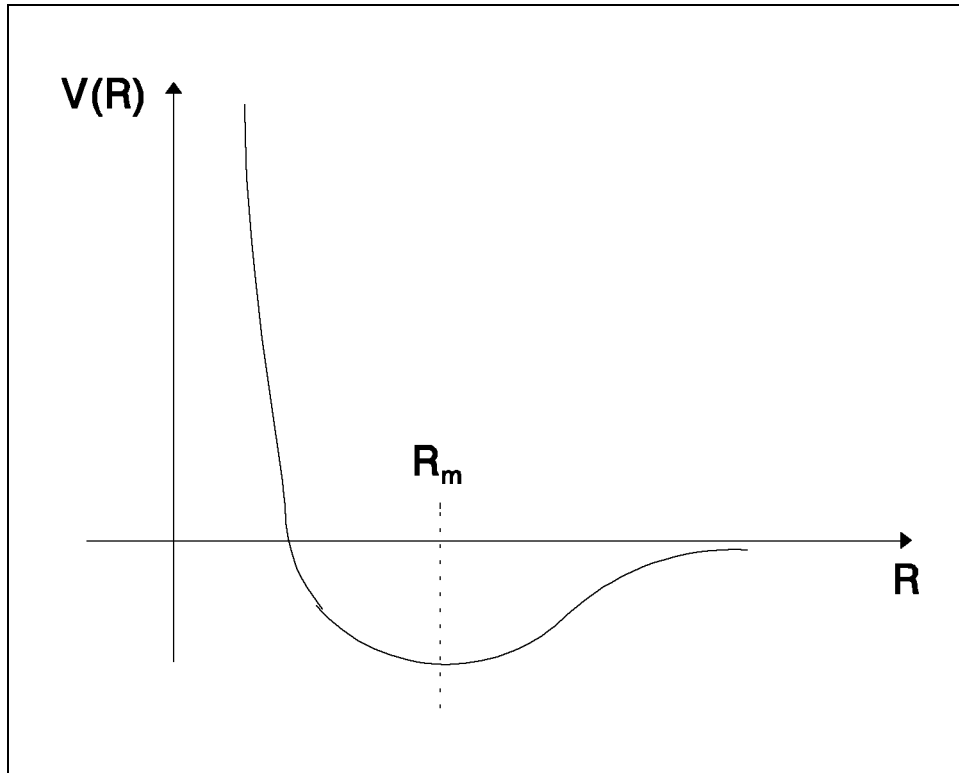


Abbildung 5.3: Atom-Atom Streuungspotential

ungestörtes Problem:

$$(H_A + H_B)\psi_{1s}(r_{1A})\psi_{1s}(r_{2B}) = 2E_{1s}\psi_{1s}^{(1)}\psi_{1s}^{(2)}$$

$$E(R) = 2E_{1s} + E^{(1)} + E^{(2)}$$

$E^{(1)}, E^{(2)}$ sind Beiträge erster und zweiter Ordnung der Störungsrechnung:

$$E^{(1)} = \langle \psi_{1s}(r_{1A})\psi_{1s}(r_{2B}) | V(1,2) | \psi_{1s}(r_{1A})\psi_{1s}(r_{2B}) \rangle$$

$$E^{(2)} = \sum_{j \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | V | \psi_j \rangle \langle \psi_j | V | \psi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)}$$

$$\psi_j = \psi_{nlm}(r_{1A})\psi_{n'l'm'}(r_{2B}); \quad E_j = E_{nlm} + E_{n'l'm'}$$

$$\psi_0 = \psi_{1s}(r_{1A})\psi_{1s}(r_{2B}); \quad E_0 = 2E_{1s}$$

$$E^{(1)} = 0 \text{ für kugelsymmetrische Ladungsverteilungen}$$

Multipolentwicklung von $V(1,2)$ liefert:

$$V(1,2) \propto \frac{1}{R^3} + \dots$$

(siehe B/J Kap 13.1)

$$\Rightarrow E^{(2)} \propto \frac{1}{R^6} \Rightarrow E^{(2)} = C_w \frac{1}{R^6}$$

C_w : Van-der-Waals Konstante.

- kleine R ($r \ll R_m$)
 $V(R)$ rührt vom Überlapp der beteiligten Wellenfunktionen her.

$$\text{Überlapp-Integrale: } \propto \exp(-\alpha R)$$

Für große R , aber immer noch kleiner als R_m gilt:

$$V(R)^{rep} \propto \frac{1}{R^n} \quad n = 9, \dots, 12$$

Interpretation des Streuquerschnittes:

- für $E < 1eV$

$$V(R) = \frac{6\epsilon}{n-6} \left\{ \left(\frac{R_m}{R} \right)^n - \frac{n}{6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right\}$$

Lennard-Jones-Potential ($n, 6$)

- für $E > 100eV$

$$V(R) = A \exp(-\alpha R)$$

Born-Mayer-Potential

Qualitativer Verlauf der Ablenkfunktion und des differentiellen Streuquerschnittes für die obigen Potentiale

Für große b gibt es negative Streuwinkel. Das Teilchen μ spürt nur das $-\frac{1}{R^6}$ Potential.

Für kleine b ist $V(R)$ positiv, d.h. das Projektil wird abgestoßen. Daher erhalten wir nur positive Streuwinkel. Das Teilchen spürt nur den replusiven Teil des Potentials.

Bei $b \simeq R_m$ heben sich beide Teile der Potentiale gegenseitig auf, deshalb verschwindet hier der Ablenkwinkel.

Diskussion des differentiellen Streuquerschnittes:

Der Verlauf der Ablenkfunktion und des Streuquerschnittes wird in Abb.5.4 aufgezeigt:

$$\left| \frac{db}{d\theta} \right| \rightarrow \infty, \text{ wenn}$$

1. $b \rightarrow \infty$, der integrale Querschnitt divergiert.
2. $b \approx R_m$ θ_r : Regenbogenwinkel

Daher gilt für $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ folgendes:

- divergiert für $\theta \rightarrow 0$
- divergiert für θ_r (Regenbogen-Singularität)

5.2.2 Kleinwinkel / Hochenergie-Näherung

Diese gilt für kleine Ablenkwinkel. Es wird eine Näherung für die klassische Ablenkfunktion geliefert. Eine schematische Darstellung der Geometrie ist in Abb.5.5 zu sehen:

Für die Bahnkurve gilt:

$$x(t) = b$$

$$R(t) = b^2 + z(t)^2 = b^2 + v^2 t^2$$

Die Impulsänderung Δp_x längs $R(t)$ ist:

$$\Delta p_x = \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot F_x(t)$$

$$\Rightarrow \theta = \frac{\Delta p_x}{p_z}$$

$$F_x = -\frac{\partial V}{\partial R} \cdot \frac{dR}{dx} \text{ mit } x^2 + z^2 = R^2 \text{ folgt:}$$

$$F_x = -\frac{\partial V}{\partial R} \cdot \frac{x}{R} \approx -\frac{\partial V}{\partial R} \frac{b}{R}$$

$$\theta(b) = -\frac{1}{mv} \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{\partial V}{\partial R} \frac{b}{R}$$

Substitution der Variablen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \Rightarrow \int_b^{\infty} dR \text{ mit } dt = \frac{dR}{v} \frac{R}{b} = \frac{dR \cdot R}{\sqrt{R^2 - b^2}}$$

$$\Rightarrow \theta(b) = \frac{b}{E} \int_b^{\infty} dR \frac{\partial V}{\partial R} \cdot \frac{1}{\sqrt{R^2 - b^2}}$$

Es gilt:

1. $\tau = \theta(b)E = f(V, b)$ daher gilt z.B.:

Die Regenbogen-Singularität wird für verschiedene Energien beim selben Wert von τ gefunden.

2. Reduzierter differentieller Streuquerschnitt:

$$\varrho(\theta) = \sigma(\theta) \sin \theta \cdot \theta = F(b)$$

Anwendung der Hochenergie-Näherung

$$V(R) = \frac{C}{R^s}$$

$$\begin{aligned} \theta(b) &= s \frac{\Gamma\left(\frac{s+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{s}{2} + 1\right)} \frac{1}{2Eb^s} \\ &= \frac{k}{2Eb^s} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \theta E = \tau = \frac{k}{2b^s}$$

$$\sigma(\theta, \phi) = \left(\frac{k}{E}\right)^{\frac{2}{s}} \cdot \theta^{-(2+\frac{2}{s})}$$

$$\sigma(\theta) \cdot \sin \theta \cdot \theta = k^{\frac{2}{s}} \cdot \left(\frac{1}{\theta E}\right)^{\frac{2}{s}} \quad (\sin \theta \approx \theta)$$

Gültigkeitsgrenzen der klassischen Behandlung (experimentelle Belege für die Notwendigkeit der quantenmechanischen Korrektur)

1. Integrales Q hat einen endlichen Wert (siehe Kleinwinkelstreuung)

2. Regenbogen-Intensität ist endlich. In der Umgebung um θ_r gibt es weitere Strukturen des differentiellen Streuquerschnittes.
3. Der integrale Querschnitt oszilliert als Funktion der Stoßenergie.

Daher ist eine quantenmechanische Korrektur notwendig.

Theoretische Betrachtung zur Abweichung zum klassischen Verlauf

(A) Unschärfe-Relation

Festlegung von b um den Wert Δb hat eine Unschärfe im Querimpuls p_x zur Folge.

$$\begin{aligned}\Delta p_x &= \frac{\hbar}{\Delta b} \\ \Delta \theta &= \frac{\Delta p_x}{p_z} \\ \Rightarrow \Delta \theta &= \frac{\Delta p_x}{\mu v} = \frac{\hbar}{\mu v \Delta b}\end{aligned}$$

Daher ist die klassische Behandlung nur möglich, solange $\theta \gg \Delta \theta$

$$\Rightarrow \theta \gg \frac{\hbar}{\mu v \Delta b} \gg \frac{\hbar}{\mu v b}$$

(B) Kohärente Überlagerung der Beiträge zum DCS, die von verschiedenen Streuprodukten b_i $i = 1, 2, 3$ herrühren.

Trennung der b_i durch den Einbau von Kreisringblenden. Daher:

Beugung an Blenden, daher
kein einfallender Parallelstrahl, daher
Beiträge sind ununterscheidbar

Daher: Streuamplituden berechnen und unter Beachtung der Phasenbeziehungen überlagern und dann die Streuintensität berechnen.

(C) $V_{eff}(R) = V(R) + E \frac{b^2}{R^2}$ Dieses Potential ist in Abb.5.6 dargestellt: Quantenmechanisch: Das System kann sich im klassisch verbotenen Bereich aufhalten. Tunneln durch die Potential-Barriere von V_{eff} (quasigebundene Zustände)

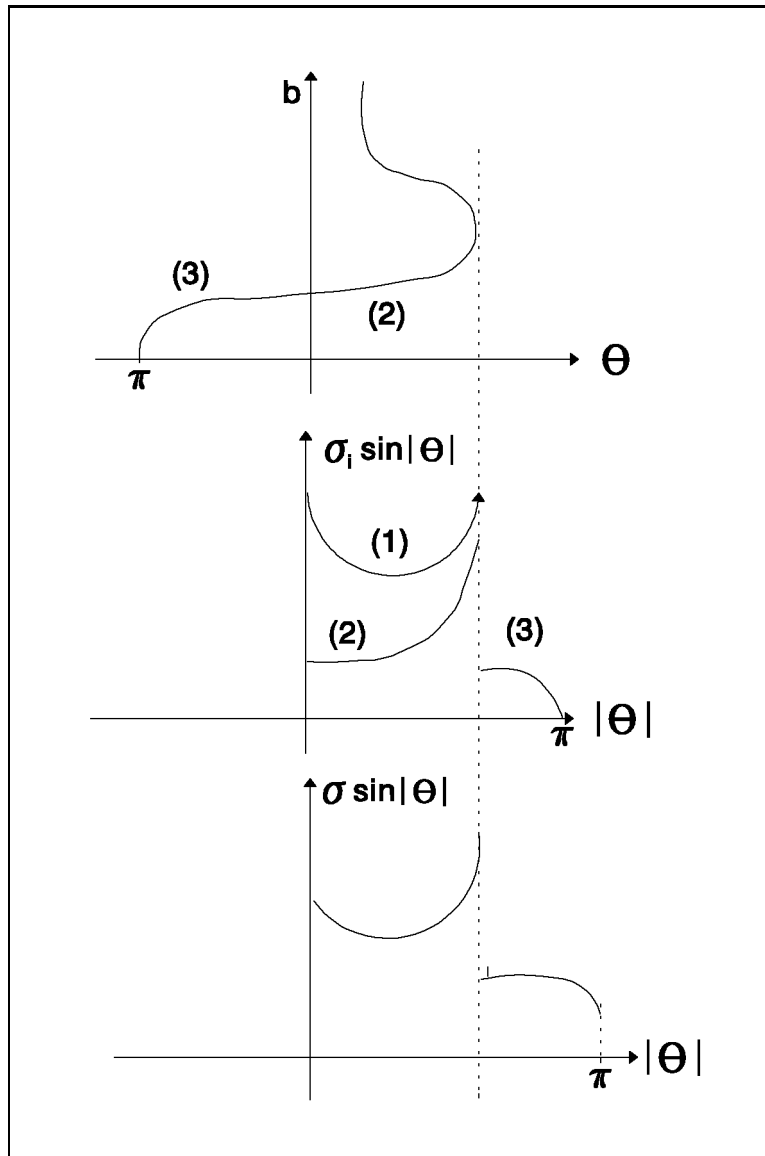


Abbildung 5.4: Verlauf der Ablenkfunktion und des Streuquerschnittes

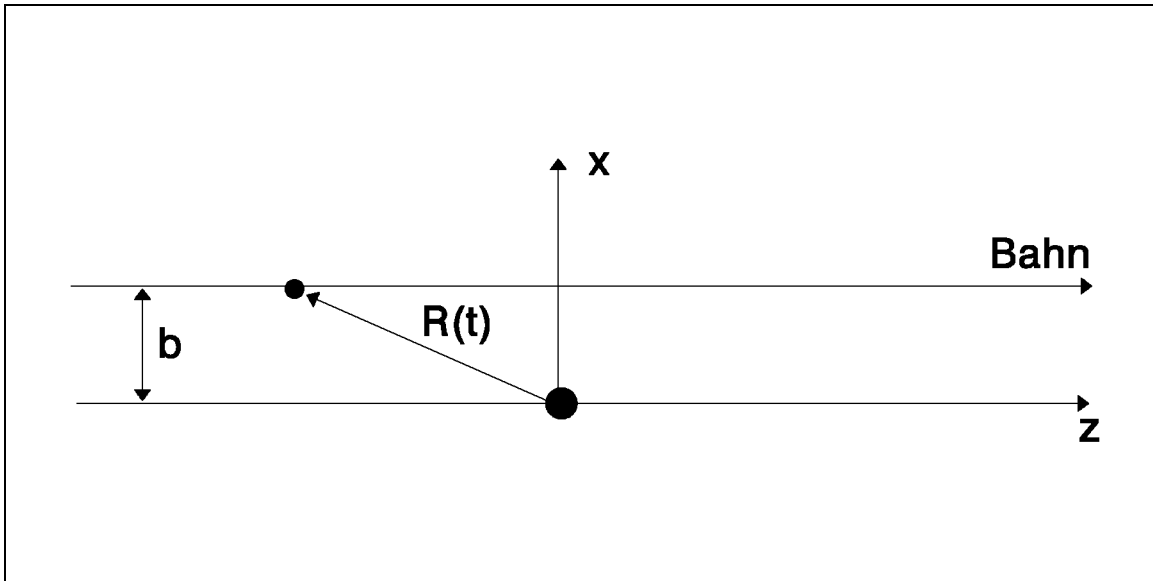


Abbildung 5.5: Geometrie bei der Kleinwinkel-Näherung

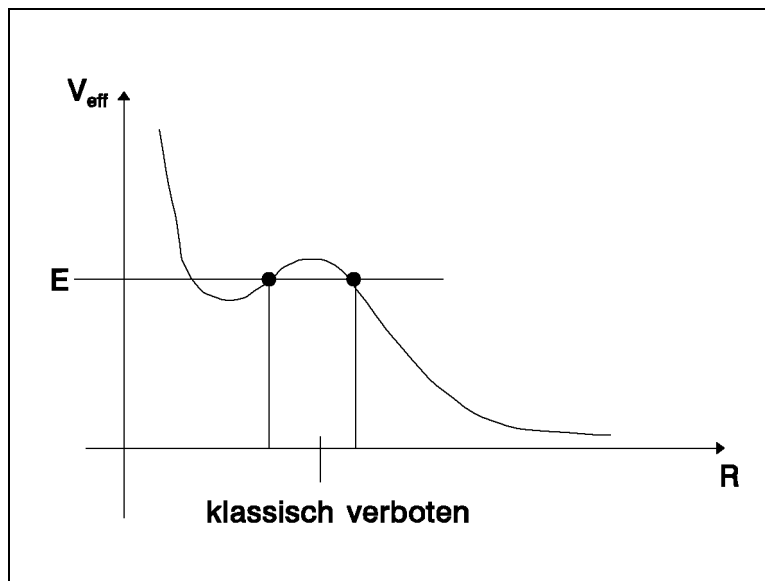


Abbildung 5.6: Effektives Streupotential

5.3 Quantenmechanische Behandlung der Potentialstreuung

siehe B.J. Kap 13.3, M. Child "Mol. Coll. Theory" Kap 5, Fluendy/Lawley "Chem. Appl. of Mol. Beam Scattering"

Die Geometrie des Streuexperimentes ist in Abb.5.7 zu sehen:

Ein Erinnerung: B.O. Ansatz zur Trennung von Kern- und Elektronenbewegung liefert für die Bewe-

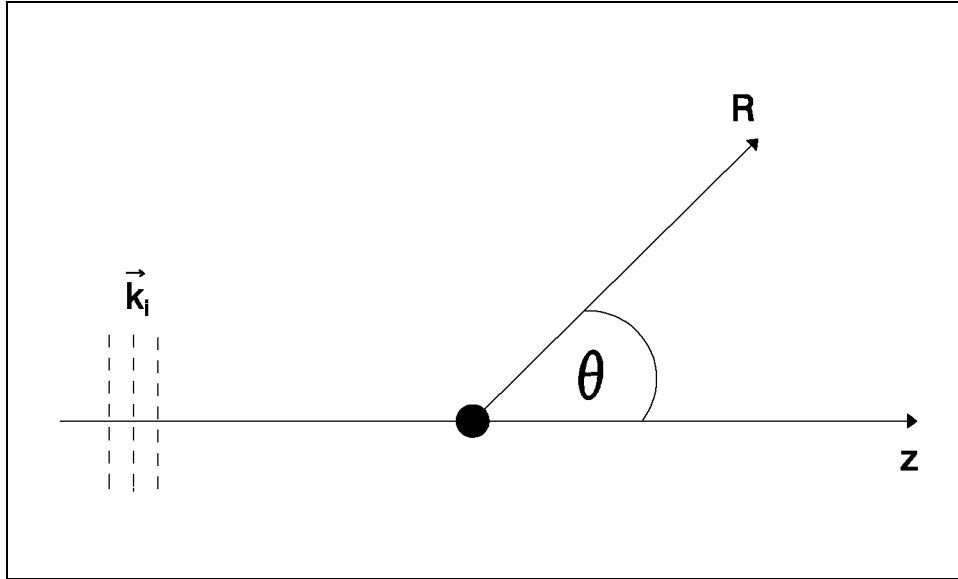


Abbildung 5.7: Geometrie eines Streuexperimentes

gung der Kerne

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\vec{R}) \right] F(\vec{R}) = EF(\vec{R})$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} = \frac{\mu}{2} v^2 = \frac{p^2}{2\mu} \quad p = |\vec{p}_i| = |\vec{p}_f|$$

Gleichung für F unter Verwendung des reduzierten Potentials

$$U(\vec{R}) = V(\vec{R}) \cdot \frac{2\mu}{\hbar} :$$

$$\Rightarrow [\nabla^2 + k^2 - U(\vec{R})] F(\vec{R}) = 0$$

Für große R gilt: $U(\vec{R}) \rightarrow 0$, fortan gelte insbesondere

$$U(\vec{R}) \propto \frac{1}{r^{1+\epsilon}}$$

$$\Rightarrow \text{asyp.}: [\nabla^2 + k^2] F(\vec{R}) = 0$$

$$F(\vec{R}) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} A \left(\exp(i\vec{k}_f \vec{R}) + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikR}}{R} \right)$$

Definition: $f(\theta, \phi)$ heißt *Streuamplitude*.

Zusammenfassung:

$$f(\theta, \phi) \leftrightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

j : Einfallender Fluß

dN : Zahl der Teilchen, die pro Zeit in $d\Omega$ gestreut werden.

$$\frac{dN}{j} = \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

$$j = mv = |A|^2 v \quad A : \text{Amplitude der einlaufenden ebenen Welle}$$

$$dN : \quad dN = j_{\text{streu}} R^2 dR$$

$$\begin{aligned} j_{\text{streu}} &= \frac{\hbar}{2mi} \left[F^* \frac{\partial}{\partial R} F - \frac{\partial}{\partial R} F^* F \right] \\ &= |A|^2 v |f(\theta, \phi)|^2 d\Omega \\ &\Rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \phi)|^2 \end{aligned}$$

5.3.1 Partialwellenmethode

siehe B.J. Kap 11.3

$$U(\vec{R}) = U(R) \text{ kugelsym. Potential}$$

Für unsere Anordnung hängt $F(\vec{R})$ daher nicht von ϕ ab ($m = 0$). Ansatz für $F(\vec{R})$

$$\chi_l(R) \cdot \frac{1}{kr} \cdot P_l(\cos \theta)$$

$$F(\vec{R}) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l C_l \frac{1}{kR} \chi_l(R) P_l(\cos \theta)$$

$$\chi_l(R) : \quad \frac{d^2 \chi_l}{dR^2} + \left[k^2 - U(R) - \frac{l(l+1)}{R^2} \right] \chi_l(R) = 0$$

$$R \rightarrow \infty : \quad \chi_l(R) \rightarrow \sin\left(kR - \frac{l\pi}{2} + \eta_l\right)$$

- Für $U(R) = 0$ gilt:

$$\eta_l = 0, \chi_l(R) \rightarrow \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)$$

- Für $U(R) \neq 0$ gilt:

$$\eta_l \neq 0 \text{ von } l \text{ abhängig}$$

Offenbar gilt:

$$f(\theta) \frac{e^{ikR}}{R} = \lim_{R \rightarrow \infty} \left(F(\vec{R}) - \exp(ikz) \right)$$

$f(\theta)$ kann durch die η_l wie folgt ausgedrückt werden:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\eta_l} - 1) P_l(\cos \theta)$$

$$C_l = \exp(2i\eta_l)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2$$

$$Q = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

Unter Verwendung von

$$\int d\theta \sin\theta P_l(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta) = \delta_{ll'} \frac{2}{2l+1}$$

folgt

$$Q = \frac{4\pi}{R^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l$$

$$\text{Optisches Theorem: } Q = \frac{4\pi}{k} \Im [f(\theta=0)]$$

Zusammenfassung:

1. $f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_l \dots$
2. $\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2$
3. $Q = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l \dots$

In 2. und 3. sind die η_l enthalten.

Problem: Wie erhalte ich die η_l ?

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + k^2 - U(R) - \frac{l(l+1)}{R^2} \right] \chi_l(R) = 0$$

Das asymp. Verhalten der χ_l wird verglichen mit dem entsprechenden Verhalten ohne Potential.
Klassisch:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{\sin|\theta|} b_i \left| \frac{db_i}{d\theta} \right|$$

$$\theta(b) = \pi - 2b \int_a^\infty dR \dots$$

Der Zusammenhang zwischen der klassischen und der quantenmechanischen Behandlung wird durch die semiklassische Näherung gegeben.

5.3.2 Halbklassische Behandlung der Potential-Streuung

siehe *M. Child; Bransden "Coll. Theory"; B.J.*

Annahmen:

- Viele Partialwellen tragen zur Streuung bei ($l = 100 \dots 100$).
- Umgebung um $\theta = 0$ wird ausgeschlossen $l\theta \gg 12$

Näherungen an $\sum_i \dots$:

1. Übergang von der Summe zum Integral:

$$\sum_l (2l+1) \dots \Rightarrow \int_0^\infty dl (2l+1) \dots$$

2. Näherung für die Legendre-Polynome:

$$P_l(\cos\theta) \Rightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi(l+\frac{1}{2}) \cdot \sin\theta}} \sin\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta + \frac{\pi}{4}\right]$$

3. η_l ist praktisch eine kontinuierliche Funktion von l .

$$\Rightarrow f(\theta) = \frac{1}{k\sqrt{2\pi \sin\theta}} \int_0^\infty dl \sqrt{2l+1} \left[e^{i\Phi_+(l)} + e^{i\Phi_-(l)} \right]$$

mit

$$\Phi_+ = 2\eta(l) + \left(l + \frac{1}{2}\right)\theta + \frac{\pi}{4}$$

$$\Phi_- = 2\eta(l) - \left(l + \frac{1}{2}\right)\theta - \frac{\pi}{4}$$

Feststellung: Der Integrand oszilliert schnell. Der größte Teil des Integrationsintervalls $\int dl \dots$ liefert daher keinen Beitrag zum Integral. Beiträge zum Integral können nur von den Werten l geliefert werden, bei denen die Phasen stationär sind (Abb.5.8).

Erwartung: Die l_i -Werte stationärer Phase gehören zu jenen b_i -Werten, die klassisch zur Streuung in θ beitragen.

$$\hbar l_i \approx \mu v b_i \Rightarrow l_i \approx k \cdot b_i$$

Diskussion:

1. Wo wird $\Phi_\pm(l)$ stationär?

$$\left. \frac{d\Phi_\pm(l)}{dl} \right|_{l_i} \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow \frac{2d\eta(l)}{dl} = \mp|\theta| = \theta$$

2. Wie erhalten wir die $\eta(l)$?

$$2\frac{d\eta(l)}{dl} = \theta(l)$$

\Rightarrow Integration von $\theta(l)$ liefert $\eta(l)$

$$2\eta(l) = \int_{l_1}^\infty dl' \theta(l')$$

Diese Methode ist graphisch in Abb.5.9 dargestellt:

Es kann gezeigt werden, daß in semiklassischer Näherung das Folgende gilt:

$$\frac{\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = \left| \sum_{l_i=1}^3 \sqrt{\frac{d\sigma^{\text{klass}}}{d\Omega}} \cdot e^{i\gamma_i} \right|^2$$

mit

$$\gamma_1 = 2\eta(l_1) + l_1\theta - \frac{\pi}{2}$$

$$\gamma_2 = 2\eta(l_2) + l_2\theta - \pi$$

$$\gamma_3 = 2\eta(l_3) - l_3\theta - \frac{\pi}{2}$$

Definition: Die Methode der stationären Phase nähert Integrale der Bauweise

$$\int_0^\infty dl \sqrt{l} \cdot \exp(i\Phi(l))$$

Methode: Geeignete Approximation von $\theta(l)$ in der Umgebung der l_i -Werte (siehe Abb.5.10).

$$\Phi(l) = \Phi(l_i) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi(l)}{\partial l^2} \Big|_{l=l_i} (l - l_i)^2$$

5.3.3 Atom–Atom–Streuung bei thermischer Energie (semiklassische Behandlung)

1. Regenbogenverhalten (Haupt-/ Neben-Regenbögen):
Interferenz der Beiträge um l_3 und l_2 . Dieses Verhalten liefert Informationen über die Tiefe des Potential und die Form des Potentials in der Umgebung von R_e .
2. Die schnellen Oszillationen werden durch Interferenzterme von l_3, l_3 und l_1 ausgelöst.
3. $\theta > \theta_r$: Nur ein Bereich stationärer Phase (l_3) existiert, daher kann es keine Interferenzterme geben. Deshalb ist das semiklassische Resultat identisch zum klassischen Resultat.
Weitere Strukturen von $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ sind erklärbar, wenn die Voraussetzungen der semiklassischen Näherung nicht erfüllt sind.
4. Vorwärtsstreuung: Die halbklassische Methode ist in Ordnung, aber es muß die Näherung für die Legendre–Polynome $P_l(\cos \theta)$ geändert werden.
5. Symmetrie–Oszillationen im DCS bei ununterscheidbaren Teilchen (Edelgas-Edelgas-Stoß):
Folgende Beiträge sind ununterscheidbar und müssen daher aufsummiert werden:
 - Beiträge von der Streuung des Projektils in $|\theta|$ und
 - Beiträge von der Streuung des Targetatoms in $\pi - |\theta|$

5.3.4 Näherungsmethoden (Born'sche–Näherung)

oft: Ausgangsprodukt ist die Integraldarstellung für $f(\theta, \phi)$

Wiederholung:

$$F(\vec{R}) \longrightarrow \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{R}) + f \frac{e^{ikR}}{R}$$

Ziel:

$$f(\theta, \phi) = \int d\vec{R}' U(\vec{R}') H(\vec{R}', \vec{k}_i, \vec{k}_f)$$

Ergebnis: $H(\dots)$ ist ein Ausdruck, der selbst die gesuchte Funktion $F(\vec{R})$ enthält, daher erfolgt eine Umwandlung der SGL für $F(\vec{R})$ in eine Integraldarstellung (Green'sche-Funktions-Methode)

siehe B.J. 11.4, 11.5; Joichain Kap 5,8

Integraldarstellung für $f(\dots)$:

$$\text{SGL: } (\nabla^2 + k^2)F(\vec{R}) = U(\vec{R})F(\vec{R})$$

Die gesuchte Lösung setzt sich aus der allgemeinen Lösung des homogenen Problems und der Lösung des inhomogenen Systems mit passenden Randbedingungen zusammen.

Homogene DGL:

$$F(\vec{R}) = \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{R}) = \Phi_i(\vec{R}, \vec{k}_i)$$

Inhomogene DGL:

1. Schritt: Lösung des einfachen Systems

$$(\nabla^2 + k^2)G_0(\vec{R}, \vec{R}') = \delta(\vec{R} - \vec{R}')$$

2. Schritt: Bei bekannten G_0 erhalten wir $F(\vec{R})$ wie folgt:

$$\begin{aligned} (\nabla^2 + k^2)G_0 &= \delta(\vec{R} - \vec{R}') \\ \Rightarrow \int d\vec{R}' U(\vec{R}') \cdot F(\vec{R}') \cdot (\nabla^2 + k^2)G_0 &= \int d\vec{R}' U(\vec{R}') F(\vec{R}') \cdot \delta(\vec{R} - \vec{R}') \\ \Rightarrow (\nabla^2 + k^2) \underbrace{\int d\vec{R}' G_0(\vec{R}, \vec{R}') U(\vec{R}') F(\vec{R}')}_{F(\vec{R})} &= U(\vec{R}) F(\vec{R}) \\ \Rightarrow F(\vec{R}) &= \int d\vec{R}' G_0 U(\vec{R}') \cdot F(\vec{R}') \end{aligned}$$

allgemeine Lösung:

$$F(\vec{R}) = \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{R}) + \int d\vec{R}' \dots$$

- 1. Schritt: Bestimmung von G_0
- dann $R \rightarrow \infty$

1. Schritt:

$$G_0(\vec{R}', \vec{R}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(\pm ik|\vec{R} - \vec{R}'|)}{|\vec{R} - \vec{R}'|}$$

weil: punktförmige Störungen erzeugen Kugelwellen.

Es wird nur das + benötigt, weil wir eine auslaufende Kugelwelle benötigen.

$$F(\vec{R}) = \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{R}) - \frac{1}{4\pi} \int d\vec{R}' \frac{\exp(ik|\vec{R} - \vec{R}'|)}{|\vec{R} - \vec{R}'|} U(\vec{R}') F(\vec{R}')$$

Berechnung von $f(\theta, \phi)$:

Für große R gilt:

$$\begin{aligned} F(\vec{R}) &\longrightarrow e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikR}}{R} \int d\vec{R}' e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{R}'} \cdot U(\vec{R}') \cdot F(\vec{R}') \\ \Rightarrow f(\theta, \phi) &= -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{R}' e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{R}'} \cdot U(\vec{R}') F(\vec{R}') \end{aligned}$$

$$\vec{k}_f = k \cdot \hat{R}$$

\hat{R} : Einheitsvektor in Richtung \vec{R} .

$$f = \langle \Phi_f | U | F \rangle$$

Diskussion: Das Problem wurde lediglich umgeschrieben, f enthält die gesuchten $F(\vec{R})$, aber der Zugang zu Näherungsverfahren ist offen. Für $F(\vec{R})$ wird eine vernünftige Näherung angesetzt.

Beispiel: Born'sche Näherung für f :

$$f = -\frac{1}{4\pi} \langle \phi_{\vec{k}_f} | U | \psi_{\vec{k}_i} \rangle$$

Born'sche Näherung: $\psi_{\vec{k}_i} \cong \Phi_{\vec{k}_i}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow f &= -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{R}' \Phi_{\vec{k}_f}^* U(\vec{R}') \Phi_{\vec{k}_i} \\ &= -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{R}' e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{R}'} U(\vec{R}') \end{aligned}$$

Motivation

- Röntgenbeugung,
- LEED: Strukturfaktoren,
- Elektron-Atom-Streuung.

Diskussion der Streuamplitude in Born'scher Näherung:

1. Impulsübertrag \vec{q} :

$$\hbar \vec{q} = \hbar(\vec{k}_i - \vec{k}_f) = \vec{p}_i - \vec{p}_f$$

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2}$$

$$f_{B1} = -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{R}' \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}') U(\vec{R}')$$

f_{B1} ist im wesentlichen die Fouriertransformierte des Streupotentials.

2. Zentralpotential $U(\vec{R}') = U(R')$:

Es ist zu zeigen:

$$f_{B1} = -\frac{1}{q} \int_0^\infty dR' R' \sin(qR')$$

optisches Theorem:

$$Q = \frac{4\pi}{k} \Im[f(\theta = 0)]$$

aber f_{B1} ist reel !

Beispiel:

Berechnung von f_{B1} für

(a) Yukawa-Potential:

$$U(R) = \frac{U_0}{R} \exp\left(-\frac{R}{\alpha}\right)$$

$$f_{B1} = -\frac{U_0}{\alpha^2 + \Delta^2} \quad \Delta = 2k \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{U_0^2}{(\alpha^2 + \Delta^2)^2}$$

(b) Grenzfall $\alpha \rightarrow 0$ (Coulomb-Potential)

$$f_{B1} = -\frac{U_0}{\Delta^2}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{U_0^2}{\Delta^4}$$

$$\text{wenn } V(R) = \frac{q_A q_B}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

$$\Rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{q_A q_B}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{16E^2 \sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

Ergebnis: $|f_{B1}|^2 = \frac{d\sigma}{d\Omega}$ liefert das exakte Ergebnis, welches mit dem klassischen Resultat übereinstimmt. Daher muß sich f_{B1} um einen Phasenfaktor von der exakten Lösung unterscheiden.

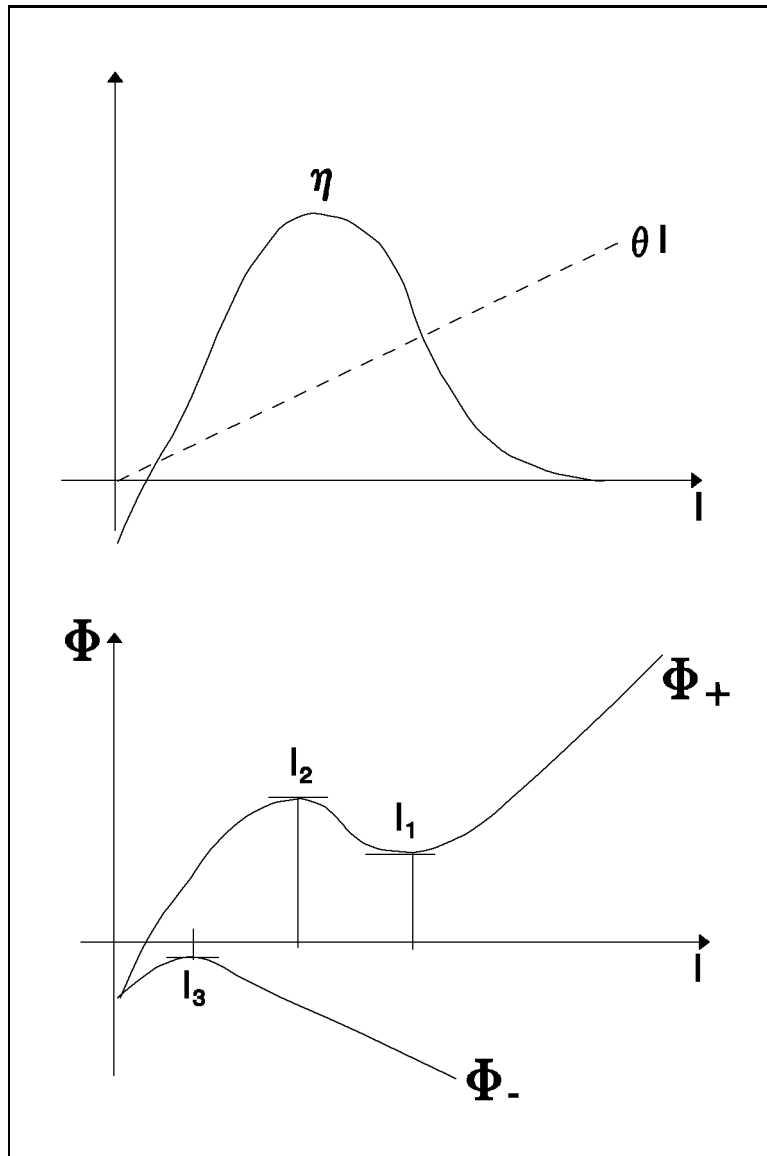
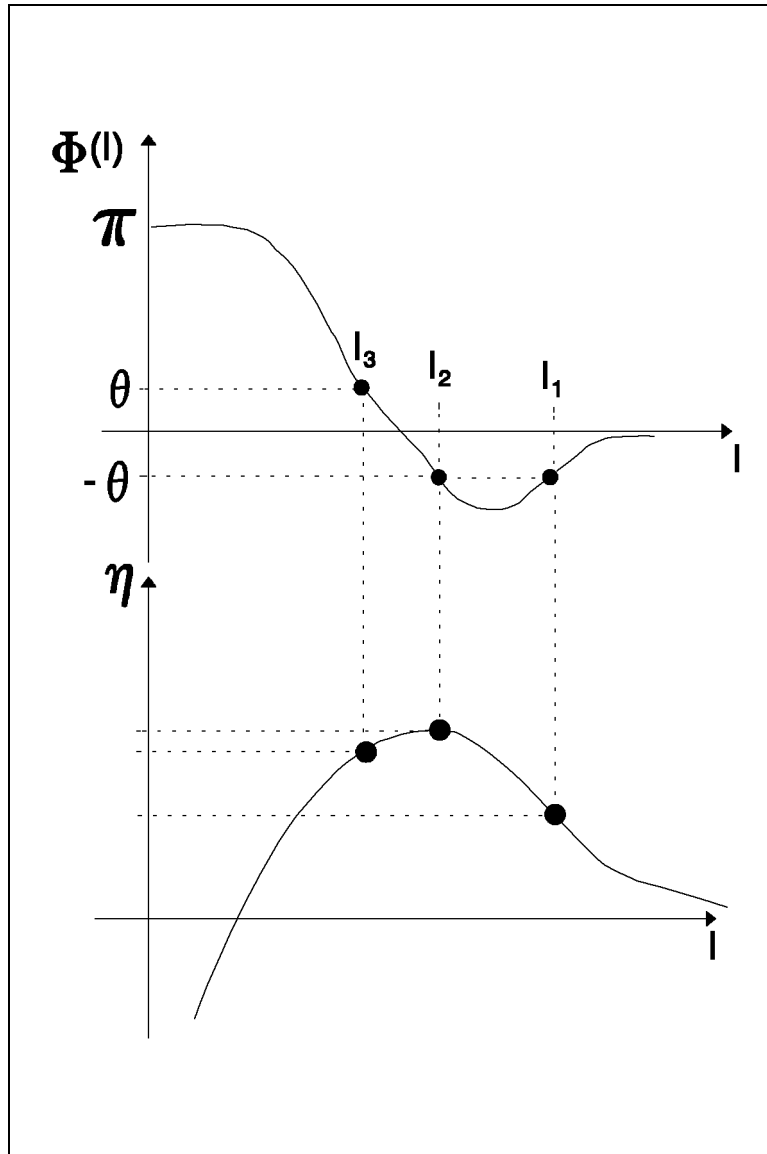


Abbildung 5.8: Stationäre Phasen

Abbildung 5.9: Methode zur Bestimmung der $\Phi_p m$

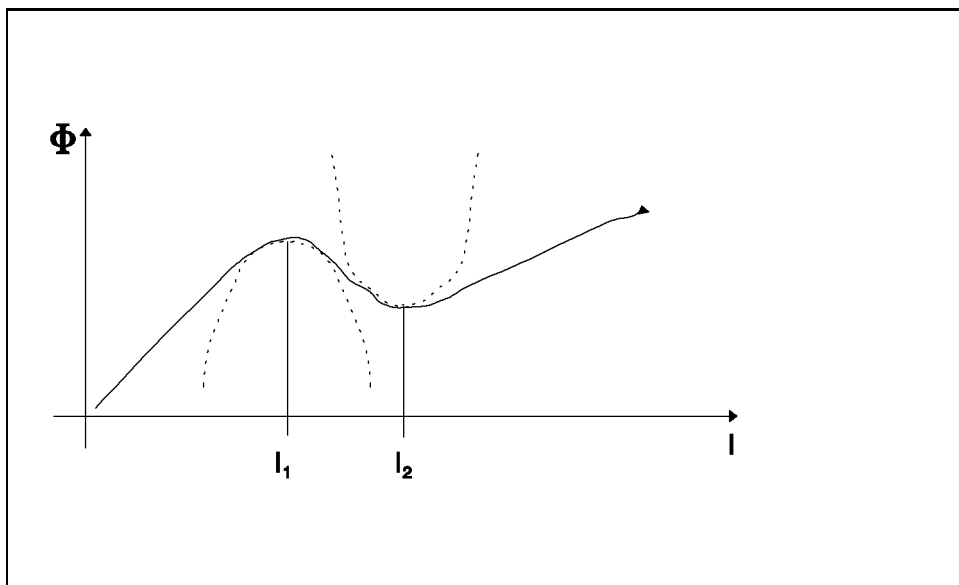


Abbildung 5.10: Methode der stationären Phase

5.4 Ionen–Oberflächen–Streuung (ISS)

Ion–Scattering–Spectroscopy

(siehe Kasi et al: Surf. Sci. 10 (89) 1-104)

Gesucht:

- chemische Zusammensetzung der Oberfläche,
- geometrische Struktur der Oberfläche.

ISS ist schematisch in Abb.5.11 zu sehen:

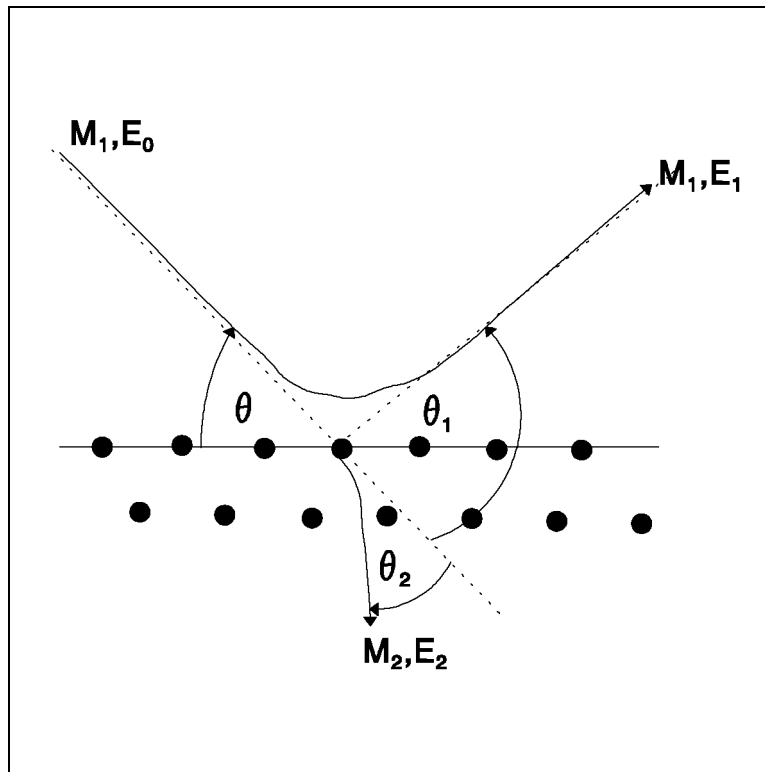


Abbildung 5.11: Ion–Scattering–Spectroscopy

Erfahrung: ISS kann in guter Näherung als Zweierstoß (Ion—OF—Atom) behandelt werden. Dieses gilt für $\theta > 45^\circ$ nicht mehr.

Der Energie- und Impulssatz liefert:

$$\frac{E_1}{E_0} = H\left(A, \frac{q}{E_0}, \theta_1\right)$$

$A = M_2/M_1$; Q ist der Energieverlust durch elektronische Anregung.

Energiesatz:

$$\begin{aligned} E_0 - Q &= E_1 + E_2 \\ E_1 &= \frac{1}{2} M_1 v_1^2 \\ E_2 &= \frac{1}{2} M_2 v_2^2 \\ E_0 &= \frac{1}{2} M_1 v_0^2 \end{aligned}$$

Impulssatz:

$$\text{senkrecht: } M_1 v_0 = M_1 v_1 \cos \theta_1 + M_2 v_2 \cos \theta_2$$

$$\text{parallel: } 0 = M_1 v_1 \sin \theta_1 + M_2 v_2 \sin \theta_2$$

$$\Rightarrow \frac{E_1}{E_0} = \frac{1}{(1+A)^2} \left[\cos \theta_1 \pm \sqrt{A^2 - \sin^2 \theta_1 - \frac{Q}{E_0} A (1+A)} \right]^2$$

+ für $A > 1$,
- für $A < 1$.

Diskussion:

Im allgemeinen wird $q = 0$ gesetzt.

$$\Rightarrow \frac{E_1}{E_0} = \frac{1}{(1+A)^2} \left[\cos \theta_1 \pm \sqrt{A^2 - \sin^2 \theta_1} \right]^2$$

z.B. $\theta_1 = 90^\circ$:

$$\Rightarrow \frac{E_1}{E_0} = \frac{A-1}{A+1}$$

Der experimentelle Aufbau von ISS ist in Abb.5.12 dargestellt.

$\frac{E_1}{E_0}$ liefert die Identität des Streuers !

Die Intensität hängt von folgenden Parametern ab:

$$I_S \sim (N_S - N_A \alpha) P_S \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

mit:

N_S = Flächendichte der Substrat-Atome,

N_A = Flächendichte der Adsorbat-Atome,

α = Abschattungsfaktor,

P_S = Wahrscheinlichkeit, daß das Ion nicht neutralisiert wird.

$$I_A \propto N_A P_A \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_A$$

Auswahl des Projektils I^+ :

- Edelgas-Ionen,
- Alkali-Ionen.

(a) Edelgas-Ionen:

Hohe Neutralisationwahrscheinlichkeit:

Daher gibt es wenig rückgestreute I^+ . Deshalb gibt es nur WW mit der obersten Schicht der

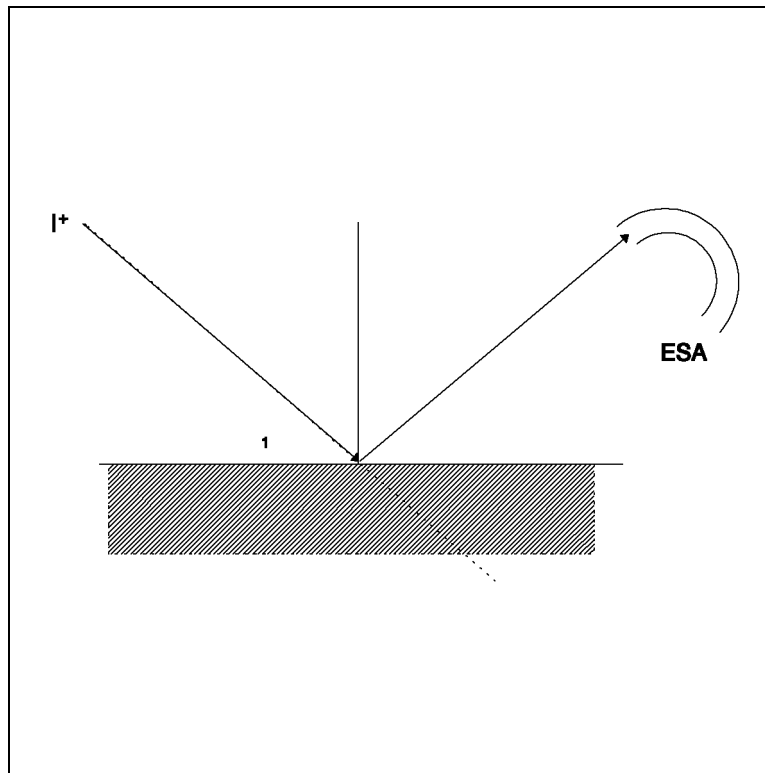
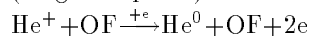


Abbildung 5.12: experimenteller Aufbau eines ISS-Versuches

OF, so daß eine Behandlung ausschließlich als Binärstoß sinnvoll ist. Es werden daher nur Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche, bzw. der Bedeckung mit Adatomen geliefert.

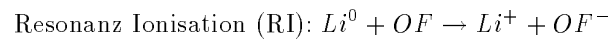
Auger Neutralisation (Abb.5.13)

(Auger Capture)



(b) Alkali-Ionen:

Es ist kein Neutralisations-Prozeß möglich (siehe Abb.5.14). Li^+ wird mit hoher Wahrscheinlichkeit rückgestreut.



- keine Neutralisation: $I < \Phi$
- Vielfach-Streuprozesse tragen zum Signal bei, deshalb entsteht ein kompliziertes Spektrum
- Vorteil: Informationen über die geometrische Struktur, neben der chemischen Zusammensetzung.

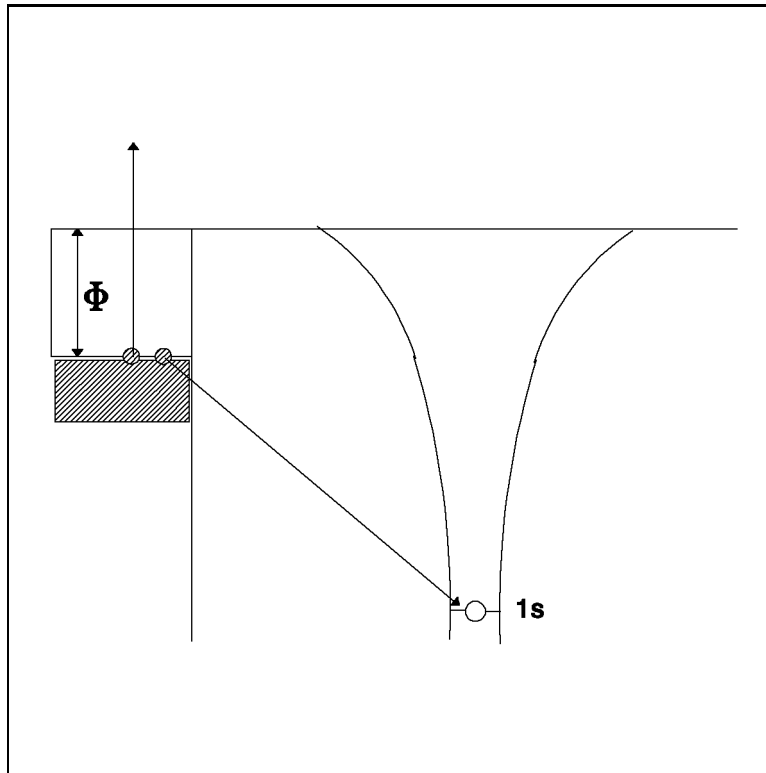


Abbildung 5.13: Auger Neutralisation bei ISS

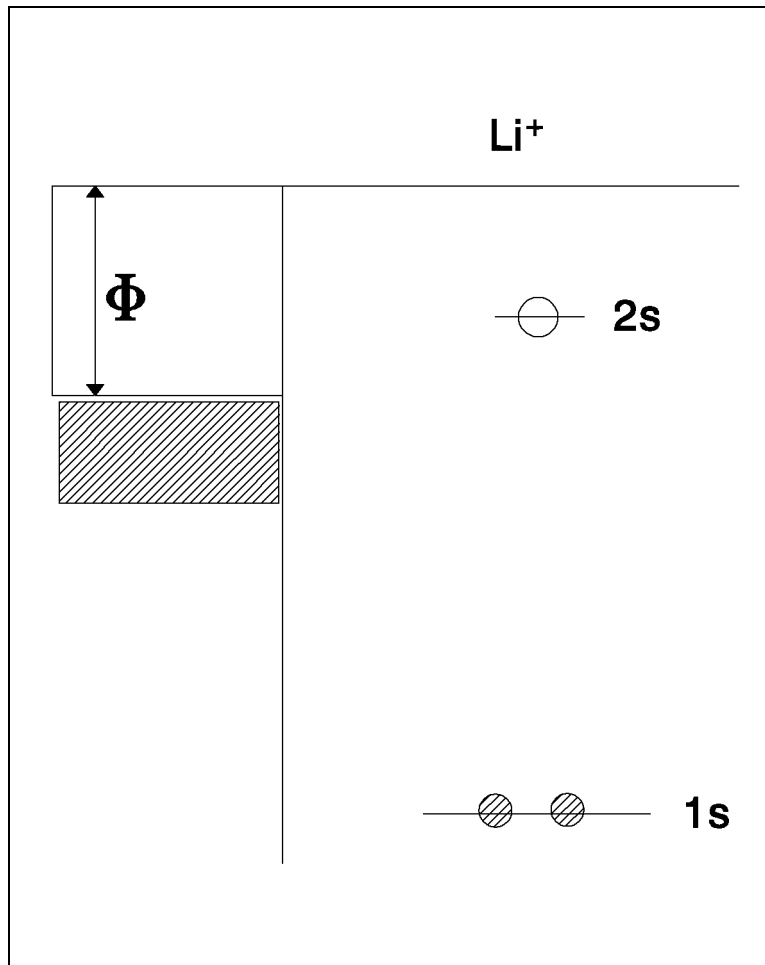
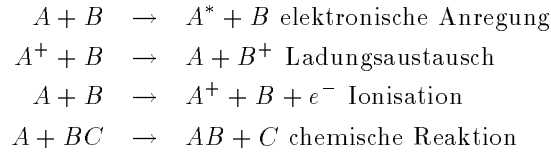


Abbildung 5.14: Energieschema bei Alkali-Ionen (ISS)

5.5 Inelastische Streuprozesse

Def.: Der elektronische Zustand mindestens eines Stoßpartners ändert sich.



Modellmäßig:

- Die Elektronenhülle wird quantenmechanisch behandelt.
- Die Relativbewegung der Kerne wird klassisch behandelt.

5.5.1 Allgemeine Grundlagen:

Ist die Stoßenergie in der Relativbewegung groß gegen die Änderung der inneren Energie ($E_{kin} \gg E_{nl} - E_{n'l'}$), dann wird $\vec{R}(t)$ nicht wesentlich durch den Energieübertrag beeinflusst. Daher kann die Relativbewegung klassisch behandelt werden.

Konsequenz für die elektronische Bewegung:

Die elektronische WW wird wegen $\vec{R}(t)$ zeitabhängig. Deshalb wird die zeitabhängige SGL benötigt.

$$\psi_e(t) = \left(H_e(t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi_e(\vec{r}_i, t) = 0$$

$$H_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i, \vec{R}(t)) + \frac{Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R(t)}$$

\vec{r}_i : Koordinaten des i -ten Elektrons.

Konkret:

Speziell: $H^+ + H$

Die Koordinaten bei inelastischer Streuung sind in Abb.5.15 zu sehen.

$\vec{R}(t)$:

1. Wenn das WW-Potential für die Relativbewegung bekannt, dann kann $\vec{R}(t)$ klassisch berechnet werden.
2. oft: große kinetische Energie. Daher wird die Bahn klassisch als gerade aufgefaßt.

$$x = b, \quad y = 0, \quad z = vt$$

Für den elektronischen Anteil des Hamiltonoperators gilt:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R(t)}$$

wobei

$$\begin{aligned}
 \vec{r}_A &= -\frac{1}{2} \vec{R}(t) + \vec{r} \\
 \vec{r}_B &= \frac{1}{2} \vec{R}(t) + \vec{r}
 \end{aligned}$$

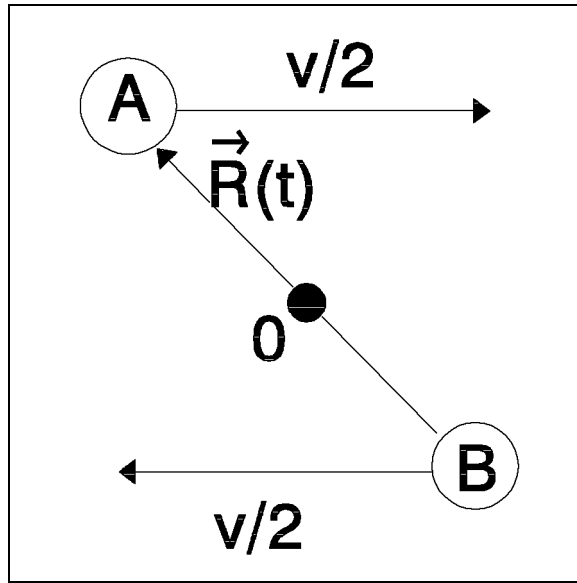


Abbildung 5.15: Koordinaten bei inelastischer Streuung

ist. Für $\psi_e(t)$ gilt:

Vor dem Stoß: e^- sei am Atom B.

$$\Rightarrow \psi(\vec{r}, t) \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \psi_{1s}(\vec{r}_B) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{1s} t}$$

Nach dem Stoß (nur Ladungsaustausch soll möglich sein):

$$\psi(\vec{r}, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} a(b, t) \psi_{1s}(\vec{r}_B) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{1s} t} + c(b, t) \psi_{1s}(\vec{r}_A) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{1s} t}$$

- Wahrscheinlichkeit für den elastischen Stoß: $P_{el}(t \rightarrow \infty) = |a(b, t)|^2$
- Wahrscheinlichkeit für den Ladungsaustausch: $P_{aus}(t \rightarrow \infty) = |c(b, t)|^2$

Integrale Q für den Ladungsaustausch (Q_{aus}):

$$Q_{aus} = n \int_0^\infty |c(b, t = \infty)|^2 2\pi b db$$

n : Zahl der Atome pro Zeit und pro Fläche.

Translationsfaktoren:

Feststellung: Das Elektron bewegt sich mit $|\vec{v}/2|$ mit einem der Kerne mit, aber

$$\psi_{1s}(\vec{r}_A) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{1s} t}$$

beschreibt ein Elektron im Zustand $|1s\rangle$ in einem ruhenden Atom. Wir brauchen eine $H(1s)$ -Funktion, welche sich mit $\pm \vec{v}/2$ mit dem jeweiligen Kern mitbewegt.

Freies Elektron: Ebene Welle:

$$\exp(i\vec{k}\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}, \text{ wobei } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{m}{2} \left(\frac{v}{2}\right)^2; \quad \vec{p} = \hbar\vec{k} = m\frac{\vec{v}}{2}$$

Vor dem Stoß:

$$\psi_e(t \rightarrow -\infty) \longrightarrow \psi_{1s}(\vec{r}_B) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{1s} t} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{m}{2} \vec{v} \cdot \vec{r}} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} t m \frac{v^2}{8}}$$

Nach dem Stoß:

$$\psi_e(t \rightarrow \infty) \longrightarrow a(b, t) \psi_{1s}(\vec{r}_B) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{1s} t} e^{-\frac{i m_e}{\hbar} \frac{v}{2} \vec{r}} e^{-\frac{i}{\hbar} t m_e \frac{v^2}{8}} + c(b, t) \psi_{1s}(\vec{r}_A) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{1s} t} e^{\frac{i m_e}{\hbar} \frac{v}{2} \vec{r}} e^{\frac{i}{\hbar} t m_e \frac{v^2}{8}}$$

Herleitung der “Coupled Channel” Gleichungen

(DGL's für $a_m(b, t)$)

(siehe Kapitel über die zeitabhängige Störungsrechnung)

$$\left(H_e(t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}(t)) = 0$$

Das Folgende gilt allgemein:

Ansatz:

$$\psi_e(t) = \sum_{m=1}^{\infty} a_m(t) \Phi_m(\vec{r}_i, \vec{R}(t)) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' E_m(t')} \text{ mit } E_m(|H_e|m)$$

Diskussion: Φ_m : vollständiger Satz von Wellenfunktionen:

1. z.B. Atomfunktionen $\psi_{n_i}(\vec{r}_A) \psi_{n_l}(\vec{r}_B)$.
2. Φ_m kann als Eigenfunktion des Quasimoleküls gewählt werden. Unter Vernachlässigung der Kernbewegung (B.O.-Näherung) gilt:

$$H_e \Phi_m(\vec{r}_i, \vec{R}(t)) = E_m(R) \Phi_m$$

Einschränkung: Bei langsamen Stößen spielen die Translationsfaktoren keine Rolle.

Bestimmung der DGL's für $a_m(t)$:

- Einsetzen von $\psi_e(t)$
- Multiplikation von links mit

$$\Phi_m^* \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int^t dt' E_m(t') \right)$$

- Integration über die Elektronenkoordinaten \vec{r}_i

$$\int d\vec{r}_i \dots$$

$$\Rightarrow i\hbar \dot{a}_m(t) = \dots$$

$$\Phi_m : \Phi_m \rightarrow \Phi_n \quad n \neq m$$

$$|a_m(t = -\infty)|^2 = 1 \longrightarrow |a_m(t = \infty)|^2 < 1$$

$$|a_n(t = -\infty)|^2 = 0 \longrightarrow |a_n(t = \infty)|^2 > 0$$

$$\sum_i a_i = 1$$

$$\Rightarrow \dot{a}_n(t) = f(a_m(t), \dots)$$

$$i\hbar \dot{a}_n(t) = \sum_{m \neq n} a_m(t) \langle \Phi_n | H_e - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \Phi_m \rangle \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' (E_m - E_n) \right) \quad n = 1, 2, \dots$$

Gekoppeltes System gewöhnlicher DGL's für die Amplituden $a_n(t)$.

(siehe B.J.)

Diskussion:

Φ_m ist Eigenfunktion des Quasimoleküls zu H_e :

$$\Rightarrow \langle n | H_e | m \rangle = E_{nm} \delta_{nm}$$

Die Übergänge rühren daher nur von

$$i\hbar \langle n | \frac{\partial}{\partial t} | m \rangle$$

her, so daß Übergänge nur dann erfolgen, wenn die B.O.-Näherung verletzt wird (Dynamische Kopplung)

Berechnung der Kopplungsterme:

(für den Fall, daß die Φ_m als Eigenfunktionen der H_e gewählt werden)

Beachte: $\Phi_m(\vec{r}'_i)$ heißt, die Z-Achse ist die mit dem Molekül mitrotierende KVA, aber $\frac{\partial}{\partial t}$ bedeutet: Bei der Bildung der Zeitableitung müssen die \vec{r}'_i bezüglich eines laborfesten Systems gewählt werden. (siehe Abb.5.16)

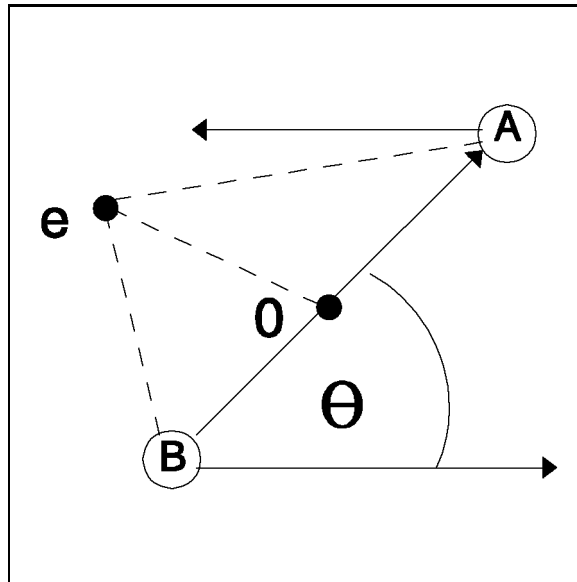


Abbildung 5.16: Geometrie bei inelastischer Streuung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Phi_m \Big|_{\vec{r}} &= \underbrace{\frac{dR}{dt}}_{v_R} \frac{\partial}{\partial R} \Phi_m(\vec{r}'_i, \vec{R}(t)) + \frac{d\Theta}{dt} \frac{\partial}{\partial \Theta} \Phi_m \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial \Theta} &= L_{y'} = i\hbar \left\{ z' \frac{\partial}{\partial x'} - x' \frac{\partial}{\partial z'} \right\} \end{aligned}$$

für mehrere Elektronen:

$$\langle \Phi_n | \frac{\partial}{\partial t} | \phi_m \rangle = \underbrace{v_R(t) \langle \Phi_n | \frac{\partial}{\partial R} | \Phi_m \rangle}_{\text{Radialkopplung}} + \underbrace{\dot{\Theta}(t) \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_n | L_{y'} | \Phi_m \rangle}_{\text{Rotationskopplung}}$$

$$i\hbar \dot{a}_n(t) = \sum_{n \neq m} a_m(t) \left(-i\hbar v_R(t) \langle n | \frac{\partial}{\partial R} | m \rangle + \dot{\Theta} \langle n | L_{y'} | m \rangle \right) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' (E_m - E_n) \right)$$

Anfangsbedingungen:

$$a_k(t = -\infty) = 1$$

$$(n \neq m) : a_k(t = -\infty) = 0$$

5.5.2 Landau–Zener–Näherung

(siehe Branden: Kap 5.4)

Gegeben seien zwei elektronische Zustände $\Phi_{1,2}$ die eine vermiedene Kreuzung haben. Bei R_C sind die Übergänge besonders wahrscheinlich. Die Φ haben dieselbe Symmetrie (z.B. $^1\Sigma_g^+$)

Daher gibt es nur zwei gekoppelte Gleichungen für \dot{a} .

1. Konstruktion zweier Zustände $\psi_{1,2}$ als Linearkombination der $\Phi_{1,2}$ liefert die diabatischen Zustände $\psi_{1,2}$:

$$\psi_{1,2} : H_i i = \langle \psi_i | H_e | \psi_i \rangle$$

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(H_{11} - H_{22}) \pm \sqrt{\left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2}\right)^2 + H_{12}^2}$$

2. Formuliere die \dot{a} -Gleichungen unter Verwendung der neuen Zustände $\psi_{1,2}$.

$$\psi_e = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

$\langle \psi_i | H_e | \psi_j \rangle$ hat auch nichtdiagonale Elemente $H_{12} \neq 0$. $|H_{12}|$ liefert gerade den Abstand (in R_c) der beiden adiabatischen Zustände $E_{1,2}(R_c)$.

Prozeß: $\psi_1 \rightarrow \psi_2$

$P_{1 \rightarrow 2}$ für zwei mögliche Reaktionswege, wobei $P_{1 \rightarrow 2}$ die Übergangswahrscheinlichkeit für $1 \rightarrow 2$ ist.

$$P_{Ges} = \underbrace{(1 - P_{1 \rightarrow 2})P_{1 \rightarrow 2}}_{\text{Weg 1}} + \underbrace{P_{1 \rightarrow 2}(1 - P_{1 \rightarrow 2})}_{\text{Weg 2}} = 2P_{1 \rightarrow 2}(1 - P_{1 \rightarrow 2})$$

Es wurde vernachlässigt, daß die beiden Amplituden für den Weg 1 und Weg 2 interferieren können.

Gesucht: Es werden die Koeffizienten gesucht:

$$\dot{c}_1(t) = f(c_1, c_2, H_{11}, H_{22}, H_{12})$$

$$\dot{c}_2(t) = \dots$$

$$|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = 1$$

Feststellung:

- Für die adiabatischen Zustände $E_i(R)$ haben wir eine große dynamische Kopplung:

$$\langle i | \frac{\partial}{\partial t} | j \rangle$$

- Für die diabatischen Zustände $\psi_{1,2}$ (mit H_{11}, H_{22}, H_{12}) gilt:

$$|\langle i | \frac{\partial}{\partial t} | j \rangle \ll |H_{12}|$$

DGL's für die Koeffizienten:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{c}_1(t) &= c_2(t)H_{12} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int^t dt'(H_{11} - H_{22})\right) \\ i\hbar\dot{c}_2(t) &= c_1(t)H_{12} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^t dt'(H_{11} - H_{22})\right) \\ \Rightarrow \frac{d^2}{dt^2}c_2(t) &= \frac{1}{H_{12}} \frac{d}{dt}(H_{12})\dot{c}_2(t) - \frac{i}{\hbar}(H_{11} - H_{22})\dot{c}_2(t) - \left(\frac{H_{12}}{\hbar}\right)^2 c_2(t) \end{aligned}$$

Feststellung:

$c_2(t \rightarrow \infty)$ kann analytisch erhalten werden, unter Voraussetzung bestimmter Näherungen an H_{ij} (Landau-Zener-Näherung).

Wir fassen H_{ij} als Funktion der Zeit auf. Dann wird R_c für $t = t_c$ durchlaufen.

1. $(H_{11} - H_{22})$ wird um t_c herum entwickelt (nur linearer Term)
2. $H_{12}(R(t)) = H_{12}(t) \equiv H_{12}(t - t_c)$

zu 1.:

$$\begin{aligned} (H_{11} - H_{22}) &= 0 + \left. \frac{\partial}{\partial t}(H_{11} - H_{22}) \right|_{t=t_c} (t - t_c) \\ &= \underbrace{\frac{dR}{dt}}_v \left. \frac{d}{dR}(H_{11} - H_{22}) \right|_{R=R_c} (t - t_c) \\ \Rightarrow \frac{d^2}{dt^2}c_2(t) &= -\frac{iv}{\hbar} \left. \frac{d}{dR}(H_{11} - H_{22}) \right|_{R=R_c} (t - t_c) \cdot \dot{c}_2(t) - c_2(t) \frac{H_{12}^2(R_c)}{\hbar^2} \end{aligned}$$

Diskussion:

Die DGL kann in die Form der Weber'schen DGL gebracht werden.

(siehe Child: Kap 8.5)

$$\begin{aligned} |c_2(t \rightarrow \infty)|^2 &= 1 - \exp(-\gamma) \\ \gamma &= 2\pi \frac{H_{12}^2}{\hbar v \left| \frac{d}{dR}(H_{11} - H_{22}) \right|_{R_c}} \\ P_{1 \rightarrow 2} &= |c_2(t = \infty)|^2 \\ Q_{1 \rightarrow 2} &= 2\pi \int_0^\infty db b P_{Ges}(b) \end{aligned}$$

Diskussion von $P_{1 \rightarrow 2}$ als Funktion von v :

- kleines v : Das System wechselt von einer diabatischen Kurve zur anderen:

$$\text{Für } v \rightarrow 0: \quad P_{1 \rightarrow 2} \rightarrow 1$$

- großes v : Das System bleibt im diabatischen Zustand, es erfolgt kein Übergang $1 \rightarrow 2$:
 $P_{1 \rightarrow 2} \rightarrow 0$.

Der Verlauf von P_{Ges} ist in Abb.5.17 dargestellt:

v_{max} hängt stark von $|H_{12}|$ ab.

Anwendung: Verlauf chemischer Reaktionen als Funktion der Temperatur, usw.

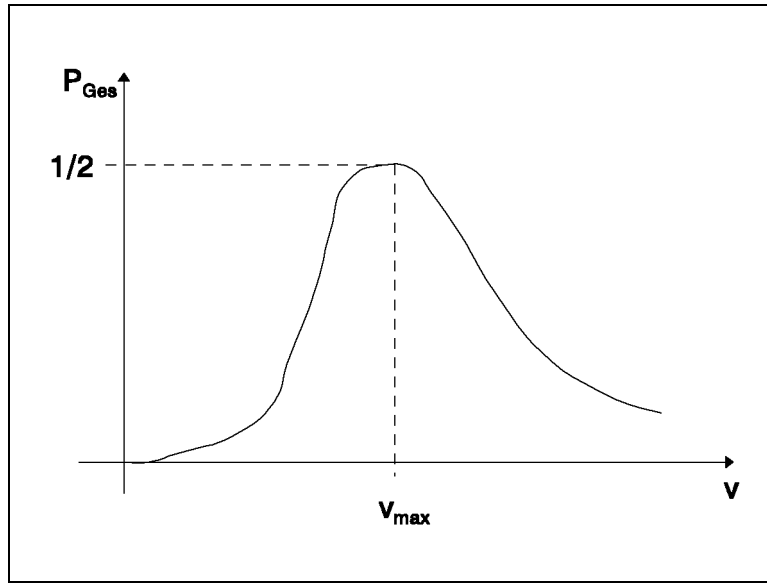


Abbildung 5.17: Verlauf der Übergangswahrscheinlichkeit als Funktion der Geschwindigkeit

5.5.3 Symmetrischer Ladungsaustausch

Experiment: $H^+ + H \longrightarrow H + H^+$

$P_{\text{aus}}(b(\Theta), v) = ?$

Diskussion: $(H^+ + H)$

Es gibt nur ein aktives Elektron (1s). Daher ist die Betrachtung des Korrelationsdiagramms (siehe Abb.5.18) für die aus 1s AO gebildeten MO ($2p\sigma_u, 1s\sigma_g$) sinnvoll.

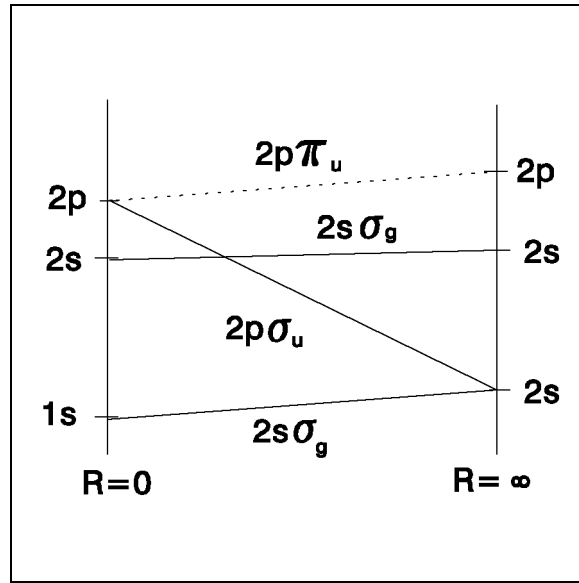
- Es brauchen nur die obengenannten MO's betrachtet werden, die aus den 1s AO gebildet werden.
- dieses trifft zu, wenn R nicht zu klein wird ($R > 1A$).
- konkret: $|1s\sigma_g\rangle = \Phi_g, |2p\sigma_u\rangle = \Phi_u$

$$\psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}) = a_g \Phi_g \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' E_g(t')\right) + a_u \Phi_u \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' E_u(t')\right)$$

Anfangsbedingungen:

Für $t = -\infty$ ist das Elektron am Kern A. ψ_e ist aber ein AO und muß als Linearkombination der MO gebildet werden.

$$\begin{aligned} \Phi_g(t = -\infty) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{1s}(\vec{r}_A) + \Phi_{1s}(\vec{r}_B)) \\ \Phi_u(t = -\infty) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{1s}(\vec{r}_A) - \Phi_{1s}(\vec{r}_B)) \\ \psi_e(t = -\infty) &= \Phi_{1s}(\vec{r}_A) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_g + \Phi_u) \\ P_{\text{aus}} &= |\langle \Phi_{1s}(\vec{r}_B) | \psi_e(t = \infty) \rangle|^2 \end{aligned}$$

Abbildung 5.18: Korrelationsdiagramm für $H^+ + H$

Die dynamischen Kopplungen verschwinden:

$$\langle u | \frac{\partial}{\partial R} | g \rangle = 0, \quad \langle u | L_{y'} | g \rangle = 0$$

Daher gilt unter Beachtung der Normierung:

$$a_g = a_u = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Berechnung von P_{aus} :

$$P_{\text{aus}} = |\langle \Phi_g - \Phi_u | a_g \Phi_g \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' E_g\right) + a_u \Phi_u \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' E_u\right) \rangle|^2 \frac{1}{2}$$

Es gibt folgende Matrixelemente:

$$\langle g | g \rangle = 1, \quad \langle u | u \rangle = 1, \quad \langle g | u \rangle = 0$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} P_{\text{aus}} &= \frac{1}{4} |\langle g - u | g \exp(\dots E_g) + u \exp(\dots E_u) \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{4} \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' E_g(t')\right) - \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' E_u(t')\right) \right]^2 \\ &= \sin^2 \zeta(b, v) \quad \text{mit} \\ \zeta &= \frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' (E_g - E_u) \end{aligned}$$

Diskussion: Mit der Näherung für eine gerade Bahn gilt:

$$z^2 = v^2 t^2, \quad v^2 t^2 + b^2 = r^2$$

$$\Rightarrow dt' = \frac{1}{v} dz; \quad 2z dz = 2R dR$$

$$\Rightarrow \zeta = \frac{1}{\hbar v} \int_{-\infty}^{\infty} dR \frac{E_g - E_u}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2}}}$$

1. der Verlauf von $P(b, v) = \sin^2 \zeta(b, v)$ ist in Abb.5.19 zu sehen:
 $\sin^2 \zeta$ durchläuft eine Folge von Extrema, deshalb durchläuft auch P eine Folge von Extrema.

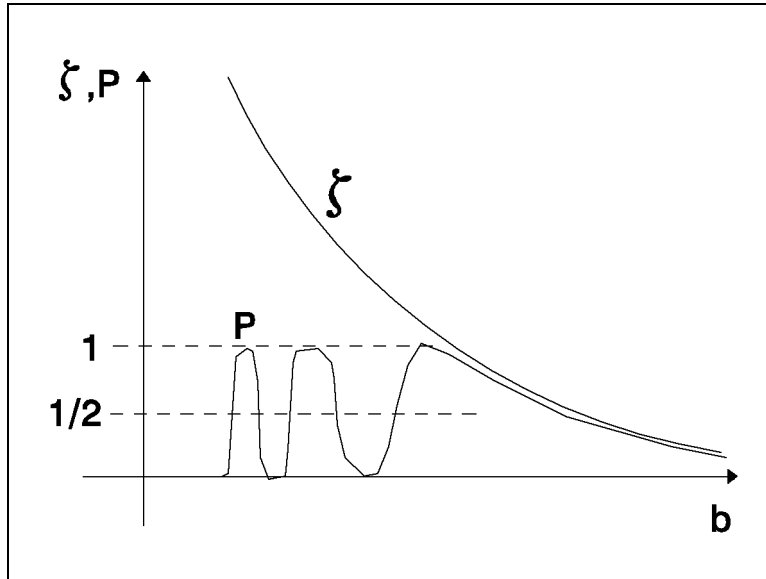


Abbildung 5.19: Verlauf der Ladungsaustauschwahrscheinlichkeit

Da zwischen Θ und b der monotone Zusammenhang $\Theta(b)$ besteht kann $P(b)$ auch als $P(\Theta)$ geschrieben werden.

2. Für den integralen Wirkungsquerschnitt gilt:

$$Q_{\text{aus}} = 2\pi \int_0^{\infty} db b \sin^2 \zeta(b, v)$$

Es wird b_0 wie folgt definiert:

$$b_0 : \sin^2 \zeta(b_0) = \frac{1}{2} \Rightarrow \zeta = \frac{\pi}{4}$$

Mit weiteren Näherungen folgt:

$$Q_{\text{aus}} = 2\pi \int_0^{b_0} db b \frac{1}{2} \quad (\text{Random Phase})$$

$$+ \int_{b_0}^{\infty} db b \sin^2 \zeta$$

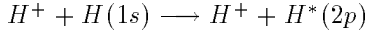
Näherung: Der zweite Summand ist klein gegen den ersten Summanden.

$$Q_{\text{aus}} = \frac{1}{2} \pi b_0^2(v)$$

b_0 bestimmt sich aus:

$$\zeta(b_0) = \frac{\pi}{4} = \frac{1}{2\hbar v} \int_{-\infty}^{\infty} dR \frac{\Delta E(R)}{\sqrt{1 - \frac{b_0^2}{R^2}}}$$

5.5.4 Elektronische Anregung



Das zubrachtende Korrelationsdiagramm für $H^+ + H$ ist in Abb.5.18 dargestellt.

Anregung: $2p\sigma_u$ geht durch Rotationskopplung in $2p\pi_u$ über. Andere Übergänge sind aus Symmetriegründen nicht möglich (Die Kopplungsterme verschwinden).

Daher: Es wird eine hinreichend große Stoßenergie benötigt, damit kleine R erreicht werden, so daß der Energieabstand zwischen den MO's klein genug wird, damit die Kopplung groß genug wird.

Wir erhalten folgende \dot{a} -Gleichungen wobei nur die obengenannten MO's betrachtet werden:

$$i\hbar \dot{a}_\pi = \dot{\Theta}(t) f(R) a_\sigma(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^t dt' (E_\sigma - E_\pi)\right)$$

$$i\hbar \dot{a}_\sigma = \dot{\Theta}(t) f(R) a_\pi \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int^t \dots\right)$$

$$\text{mit } f(R) = \langle \Phi_\sigma | L_{y'} | \Phi_\pi \rangle$$

Anfangsbedingung:

$$a_\sigma(t = -\infty) = 1, \quad a_\pi(t = -\infty) = 0$$

Näherungen:

- Der Hauptbetrag von $2p\sigma_u \longrightarrow 2p\pi_u$ kommt von $R \simeq 0$.
- $f(R) \approx 1$
- $E_\sigma \simeq E_\pi$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \dot{a}_\pi &= \dot{\Theta} a_\sigma \\ \dot{a}_\sigma &= -\dot{\Theta} a_\pi \end{aligned}$$

$$\text{Energiesatz: } \frac{1}{2} \mu v_R^2 + \frac{m u}{2} (R\dot{\Theta})^2 + V(R) = E$$

$$\text{Impulssatz: } L = \mu v_\infty b = \mu R \dot{\Theta} R$$

$$\Rightarrow \dot{\Theta}(t) = \frac{v_\infty b}{R^2(t)}$$

Lösung der DGL:

$$a_\pi = \sin \Theta, \quad a_\sigma = \cos \Theta$$

$$P_{\text{an}} = |a_\pi|^2 = \sin^2 \Theta$$

Für $\Theta = \pi/2$ wird die Anregungswahrscheinlichkeit daher eins.

Grenzfall kleiner Anregungsamplituden: (Störungsrechnung)

Anfangsbedingungen:

$$\begin{aligned} a_\sigma(t = -\infty) &= 1 \quad , \quad a_\sigma(t) \approx 1 \\ a_\pi(t = -\infty) &= 0 \quad , \quad a_\pi(t) \ll 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{a}_\pi &= \dot{\Theta}(t)f(R)a_\sigma \exp(\dots) \\ \dot{a}_\sigma &= \dots \\ \Rightarrow a_\pi &= \int_{-\infty}^t dt' \dot{\Theta}(t')f(R) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^{t'} dt'' (E_\sigma - E_\pi)\right) \end{aligned}$$

Gerade Bahn ($dz = vdt$):

$$A_\pi(t = \infty, b) = \frac{1}{i\hbar v} \int_{-\infty}^{\infty} dz f(R) \dot{\Theta}(z, b) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int dz' (E_\sigma - E_\pi)\right)$$

wobei $P_{2p} = |a_\pi(t = \infty, b)|^2$ ist.Verallgemeinerung: Im allgemeinen Fall wird $f(R)\dot{\Theta}$ zu $V(z, b)$

$$\begin{aligned} \Rightarrow a_\pi &= \dots \int dz V(z, b) \exp(\dots) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dz V(z) \left\{ \cos\left(\frac{1}{\hbar v} \int \dots\right) + i \sin\left(\frac{1}{\hbar v} \int \dots\right) \right\} \end{aligned}$$

Diskussion des 1 Summanden:

Der Verlauf ist in Abb.5.20 dargestellt, wobei $a(b)$ die Ausdehnung der Störung ist:

Damit der Summand nicht verschwindet, muß folgendes gelten:

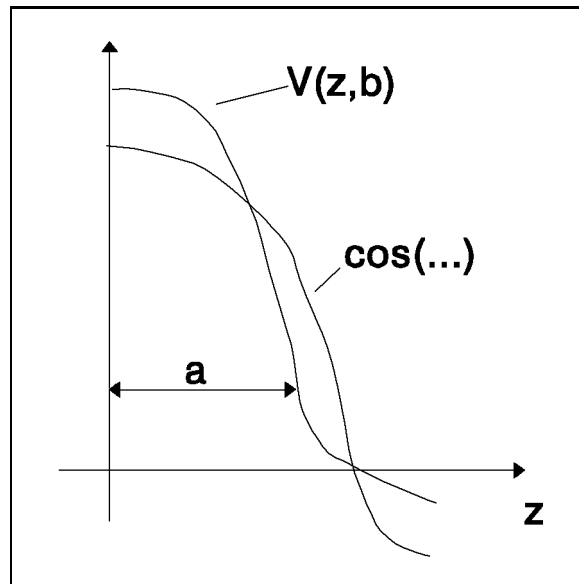


Abbildung 5.20: Massey-Kriterium

$$\int^{z=a} dz \frac{E_\sigma - E_\pi}{\hbar v} \approx 1$$

$$\frac{\Delta E a}{\hbar v} \approx 1 \text{ MASSEY-Kriterium}$$

Für $H^+ + H \rightarrow H^+ + H^*(2p)$ ist a ungefähr 1 a.u.

P_{2p} hat nach dem Obengesagten bei $b \approx a$ ein Maximum. Der Verlauf ist in Abb.5.21 zu sehen:

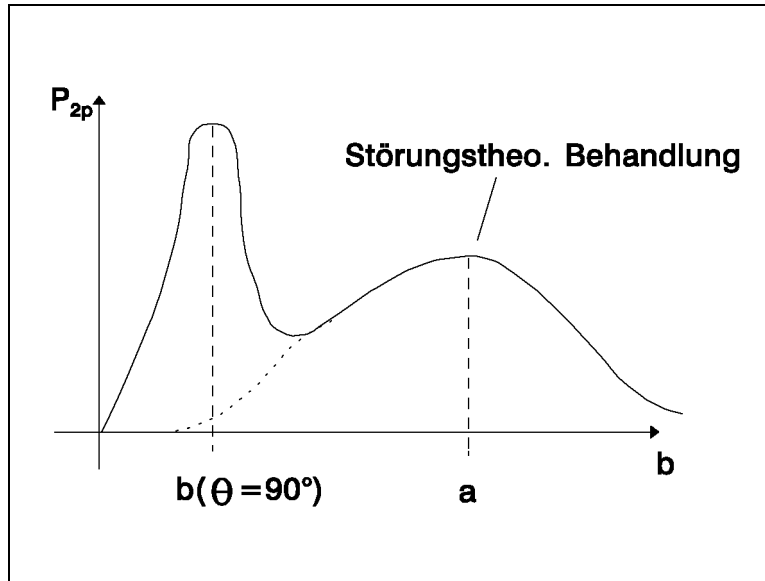


Abbildung 5.21: Verlauf der Anregungswahrscheinlichkeit

Bemerkung:

Für kompliziertere Systeme z.B. $Ne^+ + Ne$ gilt Folgendes:

Die Behandlungen können ggf. auf kompliziertere Stoßsysteme übertragen werden.
speziell: K-Schalen-Anregung für $Ne^+ + Ne$:

Mechanismus für K-Schalen-Anregung:

Ein $1s$ -Elektron kann über $2p\sigma_u \rightarrow 2p\pi_u$ promovieren, wenn das $2p\pi_u$ MO nicht vollständig besetzt ist.

Messung der K-Schalen-Anregung:

Die Messung kann über eine Augerelektronenemission oder über eine Röntgenemission (siehe Abb.5.22) erfolgen.

Vergleich mit H_2^+ :

Die K-Schalen-Elektronen sehen schon das praktisch unabgeschirmte Coulombfeld des Ne_2^+ . Die Situation ist daher dieselbe wie bei H_2^+ , aber die Bindungsenergien der MO's sind stärker. Die Anregungswahrscheinlichkeit sieht daher qualitativ wie bei H_2^+ aus.

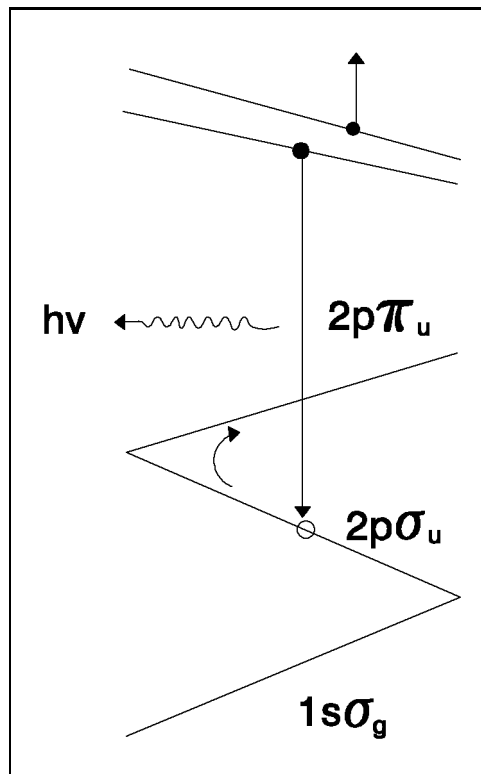


Abbildung 5.22: Augerelektronen- und Röntgenemission bei K-Schalen-Anregung

Kapitel 6

Elektronen–Emission bei Ionen–Festkörper–Stößen

6.1 Einleitung

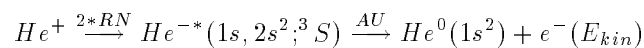
Bisher: ISS (Energieverlust der gestreuten Ionen)

jetzt: Aufgrund der WW der Ionen mit der Oberfläche des Festkörpers treten Ladungsaustauschprozesse auf. Daher tritt eine Neutralisation der Ionen vor der Oberfläche auf. Dieses ist verknüpft mit Elektronen–Emission (siehe z.B. Abb.6.1):

Im allgemeinen ist das qm. System Ion-OF nicht im Gleichgewicht. Daher gibt es Austauschprozesse, welche eine Elektronen–Emission zur Folge haben. Die Beiträge zur Emission sind über $R(t)$ zu mitteln.

In Abb.6.1 sind 2 mögliche Prozesse skizziert, ein weiterer Prozeß ist in Bild 6.2 dargestellt:

1. Auger Neutralisation (AN) (Auger Capture (AC)):
 - 2 Elektronen der OF sind beteiligt.
 - Das 1. Elektron füllt die Leerstelle an Ion auf.
 - Das 2. Elektron übernimmt die Überschussenergie. Die Emission ist möglich, wenn die Überschussenergie größer als die Austrittsarbeit ist.
2. Resonanter Transfer (RT) und Auger Deexcitation (AD) (Penning-Ionisation):
 - Resonanter Transfer eines Elektrons von der OF zu einem angeregten Niveau des Projektils.
 - Auger Abregung (AD):
 - Das 1. Elektron füllt die Leerstelle im Projektil.
 - Das 2. Elektron (Valenzelektron) übernimmt die Überschussenergie und emittiert ggf.
3. 2*RT gefolgt von einem inneratomaren Auger–Prozeß (Auto–Detachment AU):



Kinetische Emission gegenüber potentieller Emission:

Def.: Kinetische Emission von Elektronen (KE):

Elektronen werden aufgrund der kinetischen Energie des Projektils emittiert. Anschaulich:

- Das bewegte Projektil ist eine zeitabhängige Störung $V(t)$.
- Diese Störung kann Elektronen über das Vakuum-Niveau anheben, weil die Fourierentwicklung von $V(t)$ Komponenten $\hbar\omega_n$ besitzt, mit $\hbar\omega_n > \Phi$.
- $V(t)$ wächst mit zunehmender kinetischer Energie an. Kinetische Emission tritt ab Energien von 200eV auf.

Komplikation: Das Projektil kann für $E > 200eV$ unter die OF eindringen. Daher wird die Interpretation kompliziert.

Def.: Potentielle Emission von Elektronen (PE):

Form und Ausbeute der e^- -Emission ist unabhängig von der kinetischen Energie. Die kinetische Energie ist nur notwendig, um das Projektil vor die Oberfläche zu bringen.

6.2 Experimenteller Aufbau

Anspruch:

- (1) nur PE soll auftreten,
- (2) keine Eindring-Effekte,
- (3) Austrittsarbeit der OF muß variierbar sein, um die Ausbeute der Prozesse zu verändern.

zu (1): Praktisch ist es schwierig Projektile mit $E < 20eV$ in hinreichender Zahl zu produzieren. In vernünftiger Näherung spielt aber nur die senkrechte Komponente auf der OF E_{\perp} eine Rolle, denn die Ablenkung $R(t)$ wird durch E_{\perp} geliefert:

$$E_{\perp} = E_{kin} \cdot \sin^2 \psi \ll 1eV,$$

wobei ψ der Einfallswinkel ist.

$$(1keV; \psi \approx 5^\circ) \Rightarrow E_{\perp} < 1eV$$

zu (3): Änderung der Austrittsarbeit:

Ein Angebot von Fremdatomen ändert die OF-Barriere.

Speziell: Angebot von Alkaliatomen (siehe Abb.6.3):

1 ML: Sättigung der Bedeckung bei Raumtemperatur.

zu (2): Wegen Stößen mit Adatomen muß E_{kin} so klein wie möglich sein. Im Folgenden ist $E_{kin} = 50 \dots 100eV$.

Ionenstrahl:

- Plasma-Ionenquelle,
- Massenanalyse: Wienfilter,
- Transport der Ionen bei hoher Energie $\approx 1keV$, dann Abbremsung auf 50eV,
- am Kristall: monoenergetischer, massenanalysierter Strahl mit 5° Einfallswinkel.

Energieanalyse der Elektronen:

Halbkugelanalytator mit dem Radius $BR = 10\text{cm}$.

$$\frac{\Delta E}{E_0} \simeq \frac{2 \cdot \text{Schlitzbreite}}{\text{Dispersive Länge}}$$

Dispersive Länge: hier Bahnradius BR .

$$\frac{\Delta E}{E_0} \approx \frac{2B}{BR}$$

$\Delta E \approx 0.2\text{eV}$ (konstant für die zu analysierenden Elektronen).

Betrieb bei konstanter Passenergie $E_0 = 20\text{eV}$

Trick: Der Einsatz der Elektronenspektren bei W(110) soll bei 5.2eV auftreten. Dann liefert die Einsatzkante der Spektren die Austrittsarbeit. Die Begründung wird im nächsten Abschnitt gegeben.

Austrittsarbeitseinstellung mit dem HKA:

Zwischen der Oberfläche und dem Analysator wird ein Potential ΔU gelegt, dann ergibt sich das in Abb.6.4 dargestellte Potentialdiagramm:

Im Folgenden sei Φ_S die Austrittsarbeit der OF, Φ_A die Austrittsarbeit des Analysators, E' die kinetische Energie an der OF und E^* die Anregungsenergie. Dann ergibt sich bei AD für die kinetische Energie am Analysator E_{kin} das Folgende (siehe Potentialdiagramm):

$$E' = E^* - \Phi_S$$

$$\begin{aligned} E_{kin} &= E' + \Phi_S - \Phi_A + \Delta U \\ &= (E^* - \Phi_S) + (\Phi_S - \Phi_A) + \Delta U \end{aligned}$$

wähle $\Delta U = \Phi_A$

$$\Rightarrow E_{kin} = E^* \text{ für alle } \Phi_S$$

Kleinstmögliche kinetische Energie (Einsatzkante der Spektren) E_{kin}^{min} :

$$E' = 0 \Rightarrow E_{kin}^{min} = \Phi_S$$

Damit entspricht der Einsatz der Spektren gerade der Austrittsarbeit.

Kristallpräparation/OF-Kontrolle:

1. W(110) reinigen:

C wird zu CO_x unter einem Sauerstoffangebot oxidiert. Das CO_x wird durch Heizen desorbiert. Das verbliebene O_x wird ebenfalls durch Heizen desorbiert.

2. Adsorption von Alkaliatomen:

Dispenser: Eine alkalihaltige Verbindung spaltet bei Stromfluß eine definierte Menge Alkaliatome ab. (UHV-tauglich).

3. Kontrolle des OF-Zustandes:

- Verlauf der Austrittsarbeit,
- AES \Rightarrow chem. Zusammensetzung,
- LEED: geometrische Struktur. Bei Alkalies erfolgt normalerweise ein amorphes Wachstum.

6.3 Ergebnisse:

speziell: $N^+(50\text{eV}, 5^\circ) \longrightarrow Cs(\Theta)/W(110)$

Gemessen werden Elektronen-Energie-Spektren (EES) als Funktion der Bedeckung Θ_{Cs} .

Energiezustände des Projektils:

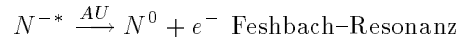
$N^+(1s^2 2s^2 2p^2; ^3P; ^1D; ^1S) ^3P$ ist der Grundzustand (Hund'sche Regel)

$N^*(1s^2 2s^2 2p^2 3s; ^2, ^4P)$

$N^0(1s^2 2s^2 2p^3; ^4S; ^2P; ^2D) ^4S$ ist der Grundzustand (allein möglich, wenn $\Phi > 3.5\text{eV}$)

Elektronenaustausch als Funktion der Austrittsarbeit:

- großes $\Phi > 3.5\text{eV}$: AN unter Beteiligung von 2 OF-Elektronen. Gebildet wird $N^0(^4S; ^2D; ^2P)$
- $\Phi < 3.5\text{eV}$: RN in $3sN$ -Niveau mit $N^*(\dots 2p^2 3s)$ mit folgender AD. AD von N^* liefert Elektronen unter Bildung von N^0 .
- $\Phi < 2\text{eV}$: 2^*RN in $3sN$ -Orbital liefert $N^{-*}(\dots 2p^2 3s^2)$. Dieses ist ein temporäres negatives Ion mit einer Lebensdauer von $\approx 10^{-13}\text{s}$.



6.4 Theoretische Behandlung der Elektronenemission bei Oberflächenstößen

1. Bewegung des Ions auf klassischer Bahn: $\vec{R}(t)$
Vorgabe eines Potentials, welches die WW des Projektils mit der OF beschreibt.
Einschränkungen:
 - Das Potential ist für alle Streuprodukte gleich (unabhängig vom Ladungszustand).
 - Es werden glatte Oberflächen angenommen.

2. Die elektronische Bewegung wird quantenmechanisch beschrieben.

$$\vec{R}(t) : H_e \psi_e(\vec{r}_i; \vec{R}(t)) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_e(\dots)$$

$$\psi_e(t) = \underbrace{\sum_k a_k \varphi_k(\vec{k}, \epsilon_k)}_{\text{Elektronen im FK}} + \underbrace{\sum_n c_n \psi_n(\vec{r}_i; \vec{R}(t))}_{\text{Elektronen am Projektil}}$$

φ_k : FK-Zustände.

Einsetzen für ψ_e liefert:

$$i\hbar \dot{a}_k = \sum_{k'} \langle k | H_e | k' \rangle \cdot \exp\left(\int^t dt' (E_k - E_{k'})\right) + \sum_n \langle k | H_e | n \rangle \cdot \exp(\dots)$$

Analog:

$$i\hbar \dot{c}_n(t) = \dots$$

Die Behandlung der \dot{a} bzw. \dot{c} Gleichungen ist praktisch nicht durchführbar !

Behandlung der OF-Projekttil-WW mit Ratengleichungen:

- Zustände i des Projekttils, zwischen denen Übergänge stattfinden,
- wird beschrieben durch die Besetzung $N_i(z(t))$ (zeitabhängig).
- Für die Änderung der Besetzung mit der Zeit gilt ergibt sich eine Ratengleichung für $i \leftrightarrow k$:

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = \sum_k \{-N_i(z(t))G_{ik} + N_k(z(t))G_{ki}\}$$

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = v(z) \frac{dN(z)}{dz}$$

$i = 1, 2, \dots, n$ Zahl der beteiligten Zustände.

N_k : Besetzung der relevanten Zustände k zum betrachteten Zeitpunkt.

G_{ik} : Übergangswahrscheinlichkeit (Fermi's Goldene Regel)

Die Lösung liefert $N_i(z(t \rightarrow \infty))$, $i = 1, \dots, n$.

Berechnung der Spektren der emittierten Elektronen:

Betrachte $|i\rangle, |k\rangle$: Der Potentialverlauf mit dem Übergang ist in Abbildung 6.5 zu sehen:

E_i, E_k sind die Energien der Zustände $|i\rangle, |k\rangle$.

Der Übergang ändert die momentane Geschwindigkeit des Projekttils nicht (B.O.N.).

Daher ist die Energie ϵ , die auf die Elektronen übertragen wird, durch folgende Beziehung gegeben: $\epsilon = E_i - E_k$

Die Energie ϵ zu jedem Übergang $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ (in der Umgebung von z_{ik}) wird wie oben beschrieben geliefert.

Für den Übergang im Intervall dz um $z_{ik}(\epsilon)$ herum gilt:

1. Für die Elektronenverteilung als Funktion von z gilt:

$$\frac{dP(z)}{dz} = G_{ik}(z) \frac{N_i(z)}{v(z)} \Big|_{z=z_{ik}}$$

2. Als Funktion der Energie ergibt sich:

$$\frac{dP}{d\epsilon} = \frac{dP(\epsilon dz)}{dz d\epsilon} = \frac{G_{ik}(z) N_i(z)}{v(z) d\epsilon/dz}$$

3. Aufsummieren aller Beiträge zu ϵ , von verschiedenen z_{ik} -Werten:

$$\frac{dP}{d\epsilon} = \sum_{z_{ik}} \frac{G_{ik}(z) N_i(z)}{v(z) d\epsilon/dz} \Big|_{z_{ik}}$$

4. Beiträge von i nach allen k , die zur Abnahme von $N_i(z)$ führen:

$$\frac{dP}{d\epsilon} = \sum_k \sum_{z_{ik}} \dots$$

5. Für gegebene z -Werte alle Beiträge zu $dP/d\epsilon$ aufsummieren, die von allen Zuständen herrühren:

$$P(\epsilon) = \frac{dP}{d\epsilon} = \sum_{i,k} \sum_{z_{ik}} \frac{G_{ik}(z) N_i(z)}{v(z) d\epsilon/dz} \Big|_{z_{ik}}$$

Diskussion:

1. Löse Ratengleichung für $N_i(z)$.
2. Betrachte die Energie der beim Übergang $i \rightarrow k$ emittierten Elektronen.
3. Summiere alle Beiträge aus verschiedenen Austausch-Prozessen auf, welche zur selben Energie ϵ führen.

6.5 Exponentieller Zerfall angeregter Zustände

Übergang von Zustand $|s\rangle$ in dichtzusammenliegende Zustände $|k\rangle$ aufgrund eines Störpotentials.

Erwartung: $P_s(t)$: Besetzung von $|s\rangle$ zur Zeit t .

$$\frac{dP_s}{dt} = -\omega P_s \Rightarrow P_s = P_0 \exp(-\omega t)$$

Frage: Wie erhält man die Ratengleichung aus der zeitabhängigen SGL ?

Ergebnis: Die Ratengleichung wird erhalten, wenn man die Übergänge $|k\rangle \rightarrow |k'\rangle$ vernachlässigt.

$$\psi_e(t) = a_s(t)|s\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_s t\right) + \sum_k a_k|k\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_k t\right)$$

Einsetzen in die SGL liefert die \dot{a} -Gleichungen:

$$\begin{aligned} \Rightarrow i\hbar \dot{a}_k(t) &= \langle k|V|s\rangle \exp(i\omega_{ks}t) a_s(t) \quad \text{mit } \omega_{ks} = \frac{E_k - E_s}{\hbar} \\ \Rightarrow i\hbar \dot{a}_s(t) &= \langle s|V|k\rangle \exp(i\omega_{ks}t) + \langle s|V|s\rangle a_s(t) \end{aligned}$$

(speziell für $V = konst$ ist ω_{ks} für alle t konstant.)

Einsetzen für a_k :

$$a_k = -\frac{i}{\hbar} \langle k|V|s\rangle \int_0^t dt' a_s(t') \exp(i\omega_{ks}t')$$

Einsetzen in die DGL für a_s liefert:

$$\frac{da_s}{dt} = \left(-\frac{\omega}{2} - \frac{i}{\hbar}\right) V_{ss} a_s(t)$$

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ks}|^2 \varrho(E_k)$$

$$P_s(t) = |a_s(t)|^2$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_s}{dt} &= \frac{d}{dt} \{a_s(t) a_s^*(t)\} \\ &= a_s^*(t) \frac{d}{dt} a_s + a_s \frac{d}{dt} a_s^* \\ &= -\omega \cdot |a_s|^2 \\ &= -\omega \cdot P_s(t) \end{aligned}$$

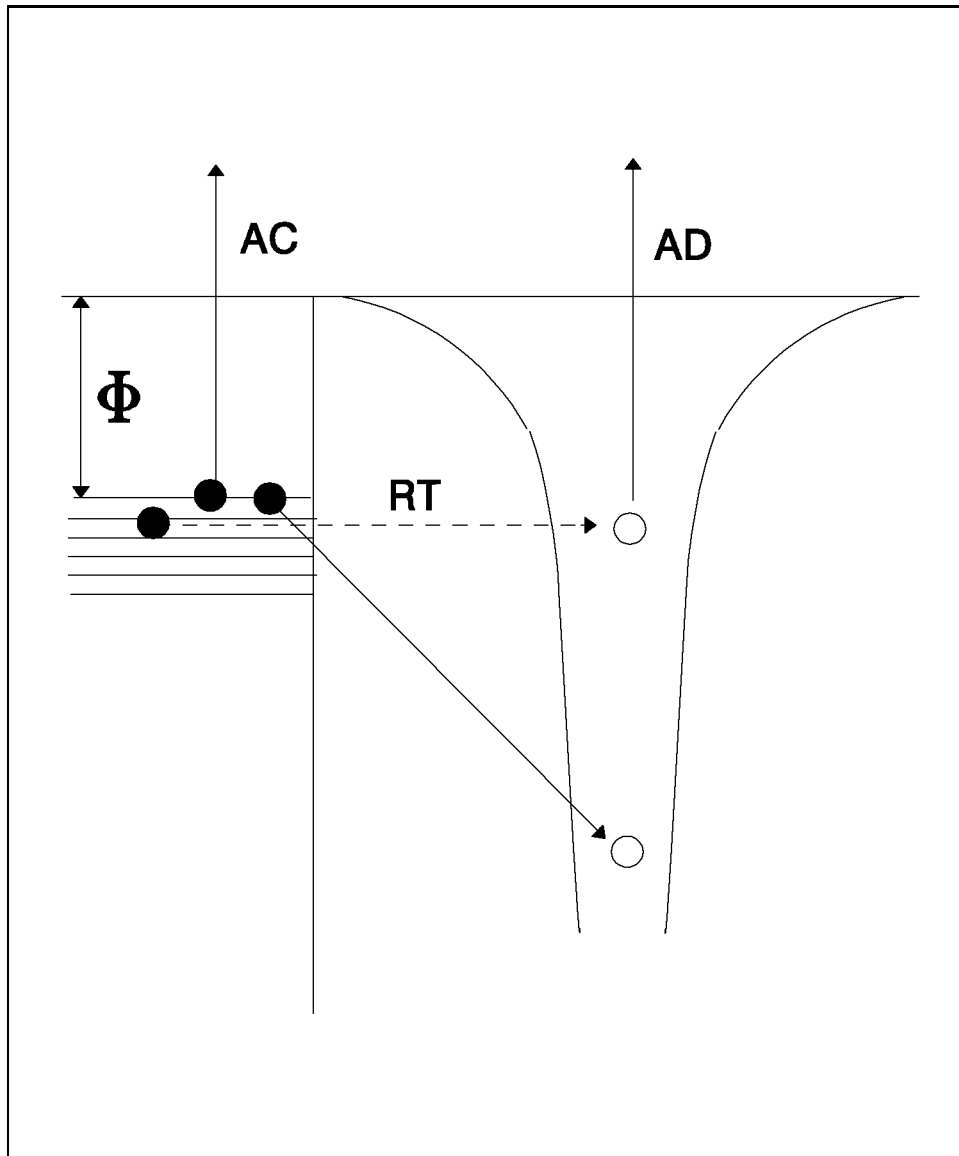


Abbildung 6.1: Auger Capture und Auger Deexcitation

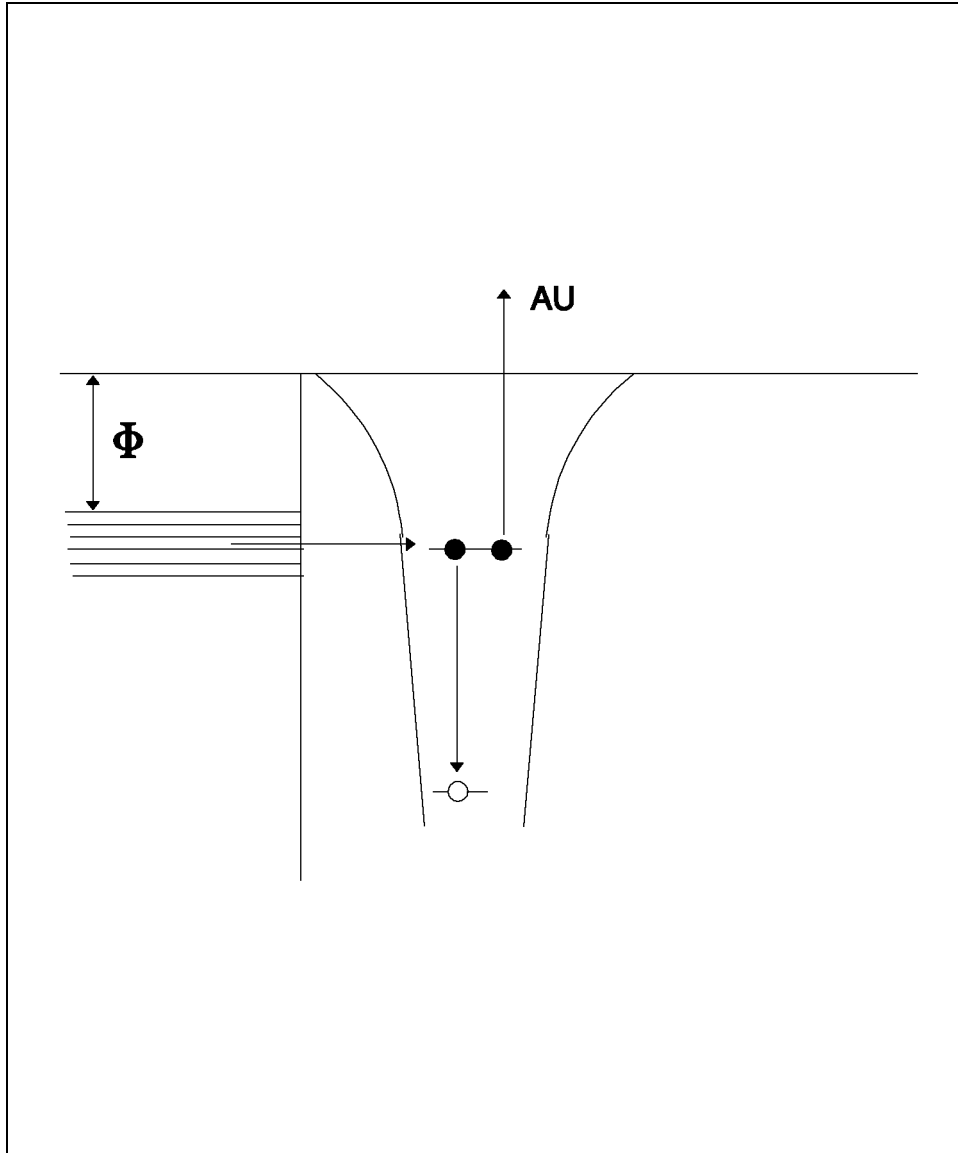


Abbildung 6.2: Autodetachment (AU)

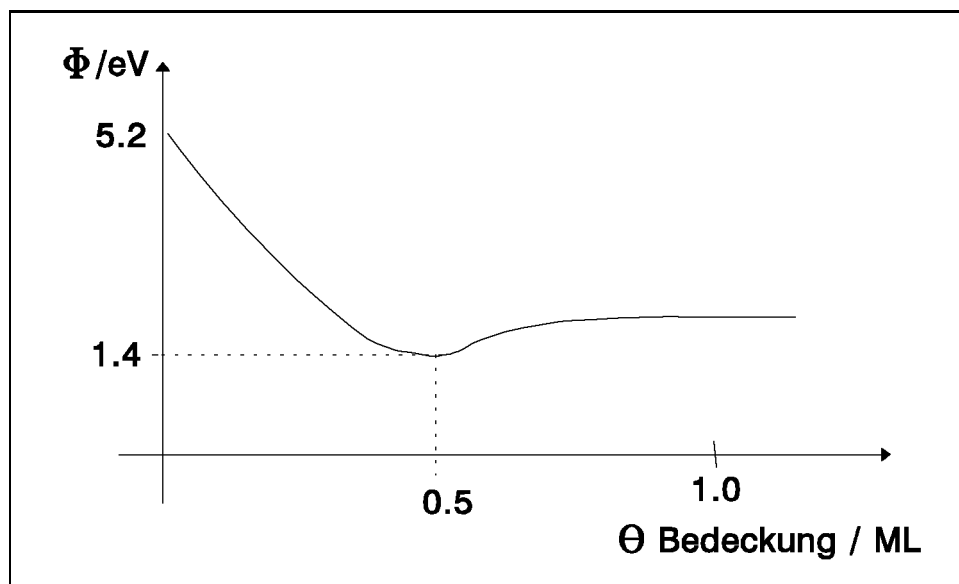


Abbildung 6.3: Verlauf der Austrittsarbeit

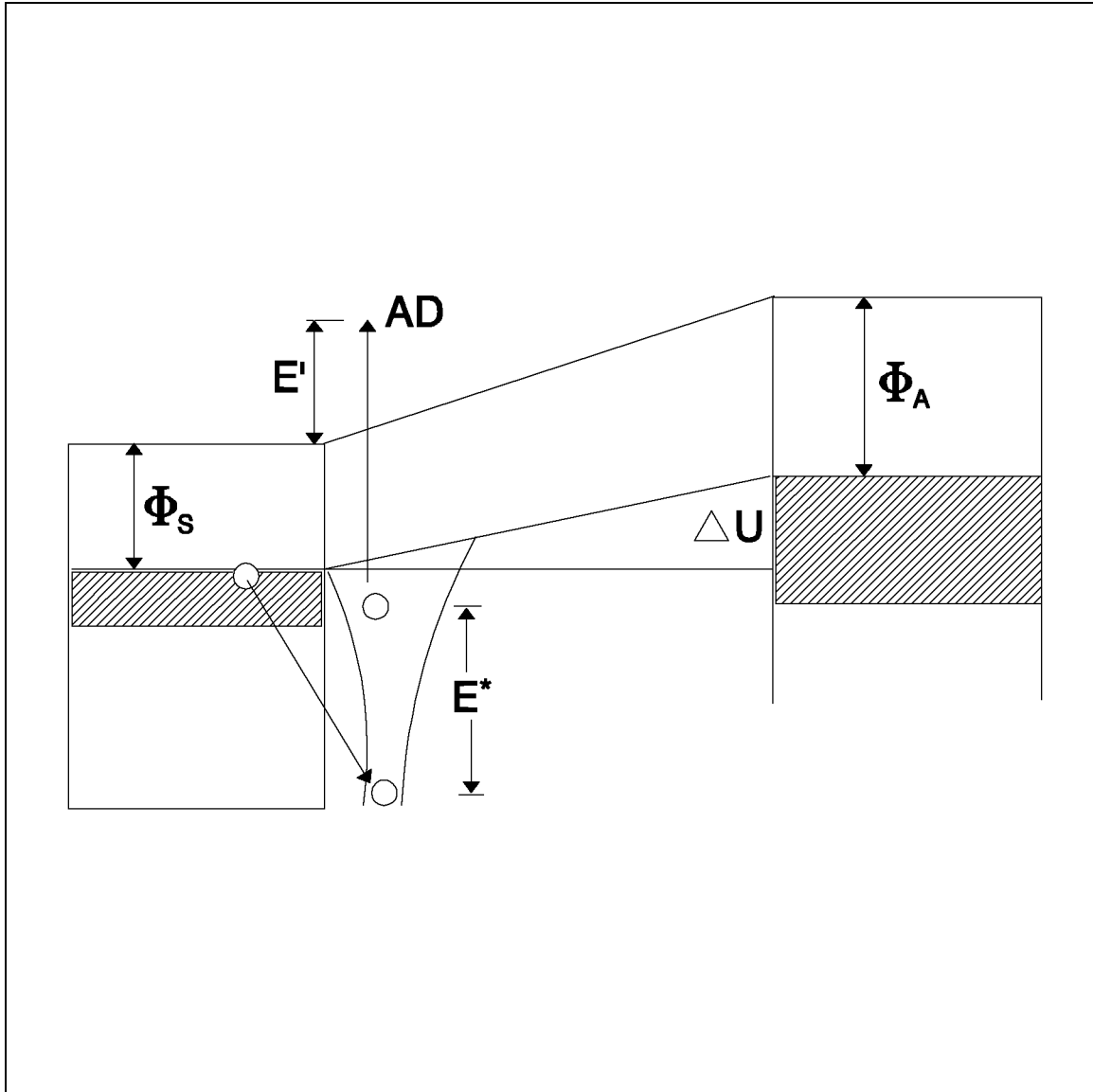


Abbildung 6.4: Potentialverlauf zwischen OF und Analysator

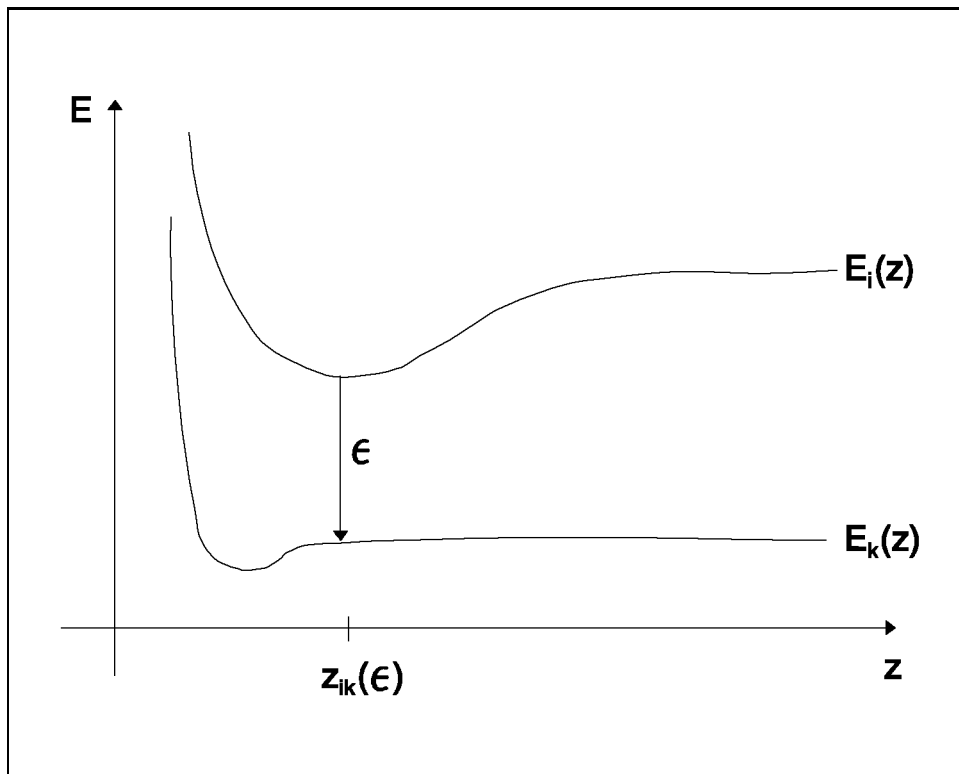


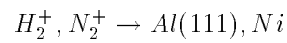
Abbildung 6.5: Potentialverlauf als Funktion des Abstandes zur OF

Kapitel 7

Inelastische Stöße von Molekülen (Molekülionen) mit Oberflächen

Dissertation B. Willerding; W. Heiland: Interaction of Charged Particles with Solids and Surfaces (Plenum 1991)

7.1 Dynamik des Stoßprozesses



1. Schritt:

1. Neutralisation des Projektils (siehe Atomion).
2. Resonanter Einfang eines Elektrons der OF in angeregte Molekülzustände.
Neu: RT kann auch in einen repulsiven Zustand des Moleküls führen. Es folgt die Dissoziation des Moleküls.

2. Schritt:

Dissoziation gebundener neutraler Molekülzustände durch Anregung weiterer Freiheitsgrade (Vib/Rot-Anregung). Aus Kapitel 4 (ISS) folgt für den Energieverlust:

$$\Delta E = E_0[1 - \dots]$$

$$\Delta E = E_0 - F(M_T, M_P, \Theta)$$

Wenn ΔE größer als die Dissoziationsenergie E_D ist, kann Dissoziation auftreten. Daher ist die Dissoziation im Schritt 2 wichtig für $E_0 > 1keV$.

7.2 Dissoziative Neutralisation vor der Oberfläche

Ionisierungsenergie bei verschiedenen Kernabständen (Ionzustand als Vakuumniveau). Weiterhin ist das FC-Prinzip zu beachten (senkrechter Übergang).

Aus einem Potentialdiagramm erkennt man, das eine Neutralisation nur in Molekül-Zustände unterhalb der Fermi-Energie möglich ist. Für H_2 ist für $\Phi \simeq 5eV$ nur der Einfang in $X^1\Sigma_g^+$ und $b^3\Sigma_u^+$ möglich.

Diskussion:

$X^1\Sigma_g^+$: Besetzung durch AN. Es werden nur gebundene Zustände besetzt. AN hat Elektronen-Emission zur Folge.

$b^3\Sigma_u^+$: Resonanter Einfang eines OF-Elektrons in $b^3\Sigma_u^+$. Dieser Zustand ist repulsiv, daher kommt es zur Dissoziation des Moleküls. Dabei geht die Überschußenergie von ca. 4eV in die Relativbewegung der H-Atome.

Für kleine Austrittsarbeiten ($\Phi < 3eV$) gilt Folgendes:

Es können auch Zustände $H_2^*c^3\Pi_g$ besetzt werden (RT). Dieses hat eine Auger Abregung (AD) mit Elektronen-Emission zur Folge.

7.3 Experimentelle Untersuchung

Indirekter Nachweis durch Folgeprozesse:

Elektronen-Emission. Die Interpretation der Spektren ist nur einfach, wenn bei der Neutralisation gebundene Zustände gebildet werden.

Direkter Nachweis:

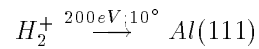
Es sind neutrale Fragmente nachzuweisen (z.B. H^0 -Atome). Daher ist eine Flugzeitanalyse der gestreuten neutralen Elemente notwendig.

Der direkte Nachweis besitzt aber auch Probleme: Er liefert keine Informationen über den Soßablauf, was bei einer Untersuchung mittels Elektronen-Emission möglich ist.

7.3.1 Experimenteller Aufbau

- Ionenstrahlerzeugung:
 - Plasma-Ionenquelle
 - Absaug- und Fokussierungsoptik
 - Arbeitsbereich: $100eV \dots 20keV$
- TOF-Prinzip: Am Kristall trifft ein kurzer Ionenimpuls auf. Aufgrund der verschiedenen Geschwindigkeiten wird der Impuls nach einer Flugstrecke aufgespaltet.
- Nachweis: Kinetische Emission von Elektronen aus einem SEV mit Kanalplatten-Vervielfachern. Damit KE auftritt, muß E_0 größer als 200eV sein. Für 200eV ist die Nachweiswahrscheinlichkeit $\gamma \approx 10^{-3}$.
- Die Trennung von geladenen und neutralen Teilchen erfolgt durch eine Beschleunigungsstrecke.
- Das TOF-Spektrometer besitzt eine 1200mm lange Flugstrecke. Es trennt die zur gleichen Zeit ($\Delta t = 10ns$) am Kristall loslaufenden Teilchen unterschiedlicher Geschwindigkeiten.

7.4 Messungen und Interpretationen



Erwartung für die saubere OF:

1. AN in $H_2^+ X^1\Sigma_g^+$ (liefert neutrales Molekül);
2. RT mit Bildung von $H_2^* b^3\Sigma_u^+$ (Dissoziation mit Bildung von atomarem H)

Ergebnis:

1. Signal von H_2^0 :
 - schmale Struktur
 - Peak-Position: Formel für die Interpretation von ISS
2. Signal von H-Atomen:

Energieverteilung der Fragmente (siehe Abb.7.1)

Mit $\frac{1}{2}v_R^2 = E_D$ gilt:

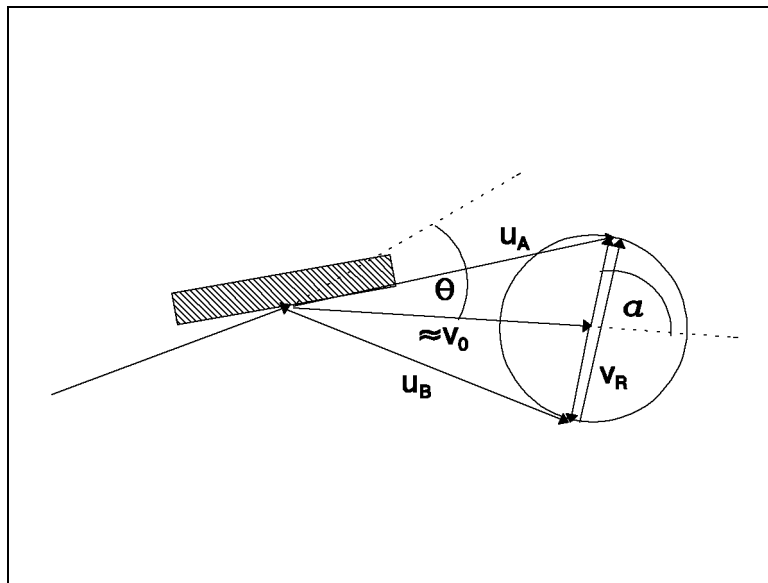
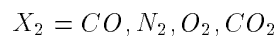
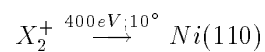


Abbildung 7.1: Energieverteilung nach der Dissoziation

$$E_{\min}^{\max} = \frac{1}{2}E_0 + \frac{1}{2}E_D \pm \sqrt{E_0 E_D} \cdot \cos \alpha$$



Die Messungen liefern:

- (wenig) negative Ionen (O_2^- ; O^- ; C^-);
Aber es gibt keine N_2^- -Zustände, weil diese instabil sind (Shape-Resonanz) und nach $\approx 10^{-14}s$ zerfallen.
- N_2^+ , CO_2^+ : Einfang erfolgt nur in Zustände, bei denen die Elektronenkonfiguration des Rumpfes nicht geändert wird.
($X^1\Sigma_g^+$; $B^2\Pi_g$; $a^1\Pi_g$; $E^3\Sigma_g^+$)
Diese Zustände sind alle gebunden.

Vergleich TOF-Messung Elektronenspektren:

- Sauberer Kristall ($\Phi \sim 5eV$)
Es gibt folgende Einfangprozesse:
 1. AN mit Bildung von $N_2 X^1\Sigma_g^+$ (Elektronen-Emission),
 2. RT mit Bildung von $B, a \quad ^3,^1\Pi_g$
anschließend: Augerabregung (AD) verbunden mit Elektronen-Emission.
- kleine Austrittsarbeit ($\Phi < 3eV$)
 1. RT in $E^3\Sigma_g^+$ gefolgt von AD, z.B. in $X^1\Sigma_g^+$, was Elektronen-Emission mit ca. 10eV zur Folge hat.
 2. RT eines weiteren OF-Elektrons an $E^3\Sigma_g^+$ liefert $N_2^{-*}(E^3\Sigma_g^+ + 3s\sigma_g) = N_2^{-*}(^2\Sigma_g^+)$. Als Folgeprozess tritt Autodetachment (AU) in $X^1\Sigma_g^+$ mit Elektronen-Emission auf.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Photoemission von Atomen	6
1.2	Photoemission von Oberflächen	7
1.3	Geometrie der Versuchsanordnung	8
1.4	Ausbeute	9
2.1	Atom mit zwei Elektronen	12
2.2	Aufspaltung eines 2-Elektronen Atoms	13
2.3	Zentralfeld-Potential	15
2.4	W-Dichte für das $3d$ - und $4s$ -Orbital	19
2.5	Energieschema von Alkaliatomen	20
2.6	Fermikugel	22
2.7	Potential im Thomas-Fermi-Modell	23
2.8	Molekülaufbau	24
2.9	Koordinaten des Moleküls	25
2.10	Vermiedene Kreuzung	28
2.11	Potential des elektron. Anteils beim Molekül	29
2.12	Symmetrie-Eigenschaften zweiatomiger Moleküle	30
2.13	Aufbau eines zweiatomigen Moleküls	33
2.14	Energieaufspaltung der MO's	36
2.15	Überlappung der Orbitale	37
2.16	Energieaufspaltung der MO's	41
3.1	geometrische Anordnung des Moleküls	44
3.2	Franck-Condon-Prinzip	45
3.3	Vektormodell	46
4.1	IIES	50
4.2	MIES	51

4.3	MIES-Quelle	52
4.4	Flugzeitanalyse	53
4.5	Optisches Pumpen	54
4.6	Auger Deexcitation	55
4.7	Verschiedene AD-Prozesse	56
4.8	Auger Neutralisation (AN)	57
4.9	Autodetachment	58
5.1	Streuexperiment	60
5.2	Geometrie des klassischen Streuexperimentes	63
5.3	Atom-Atom Streuungspotential	65
5.4	Verlauf der Ablenkfunktion und des Streuquerschnittes	69
5.5	Geometrie bei der Kleinwinkel-Näherung	70
5.6	Effektives Streupotential	70
5.7	Geometrie eines Streuexperimentes	71
5.8	Stationäre Phasen	79
5.9	Methode zur Bestimmung der $\Phi_p m$	80
5.10	Methode der stationären Phase	81
5.11	Ion-Scattering-Spectroscopy	82
5.12	experimenteller Aufbau eines ISS-Versuches	84
5.13	Auger Neutralisation bei ISS	85
5.14	Energieschema bei Alkali-Ionen (ISS)	86
5.15	Koordinaten bei inelastischer Streuung	88
5.16	Geometrie bei inelastischer Streuung	90
5.17	Verlauf der Übergangswahrscheinlichkeit als Funktion der Geschwindigkeit	93
5.18	Korrelationsdiagramm für $H^+ + H$	94
5.19	Verlauf der Ladungsaustauschwahrscheinlichkeit	95
5.20	Massey-Kriterium	97
5.21	Verlauf der Anregungswahrscheinlichkeit	98
5.22	Augerelektronen- und Röntgenemission bei K-Schalen-Anregung	99
6.1	Auger Capture und Auger Deexcitation	107
6.2	Autodetachment (AU)	108
6.3	Verlauf der Austrittsarbeit	109
6.4	Potentialverlauf zwischen OF und Analysator	110
6.5	Potentialverlauf als Funktion des Abstandes zur OF	111

7.1 Energieverteilung nach der Dissoziation 115