

# **Experimentalphysik C1**

## **Molekülphysik und Fest- körperphysik I**

Markus Lippitz

4. Oktober 2021



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Festkörperphysik I</b>	<b>7</b>
<b>1</b>	<b>Kristallgitter</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Das reziproke Gitter</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>Phononen</b>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>Wärmekapazität der Phononen</b>	<b>41</b>
	<b>Anhang</b>	<b>48</b>
<b>A</b>	<b>Julia und Pluto</b>	<b>51</b>
<b>B</b>	<b>Addition von Drehimpulsen</b>	<b>55</b>



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International" Lizenz](#).



# Vorwort

Dies ist das Vorlesungsskript meiner Vorlesung 'Molekülphysik und Festkörperphysik I', die ich im zweiten Corona-Semester im Winter 2020/21 gehalten habe. Sie ist eine Kursvorlesung für Studierende im dritten Jahr des Bachelorstudiums. Bei der Auswahl und Gewichtung der Themen folgt sie sehr stark dem in Bayreuth Üblichen. Ich danke an dieser Stelle insbesondere Jürgen Köhler und Anna Köhler, deren Vorlesungsskripte mir eine große Hilfe waren.

Im Corona-Semester habe ich dieses Skript (nach und nach) an die Studierenden ausgeteilt. Zu jedem Kapitel gibt es insgesamt circa eine Stunde 'Vorlesung' auf Video, in der ich mündlich durch den Text führe und dabei an den Rand kritzele. Ich habe den Eindruck, dass es mir beim Sprechen leichter fällt, die Dinge in einen Zusammenhang zu bringen als beim Schreiben, da ich mich traue, schlampiger zu sein. Zur Vorbereitung gab es dann noch ein online multiple-choice Quiz, sowie die Möglichkeit, jederzeit anonym Fragen zu stellen.<sup>1</sup> In Live-Videokonferenzen besprachen wir offene Fragen und diskutierten Aufgaben ähnlich zu Eric Mazurs ConceptTests.<sup>2</sup> Schließlich gab es die in der Physik üblichen Übungszettel und Kleingruppen-Übungen.

Dieses Skript ist 'work in progress', und wahrscheinlich nie wirklich fertig. Ich danke allen Studierenden des 2020er Jahrgangs, die den Text und die Gleichungen aufmerksam gelesen haben, wodurch wir viele Fehler korrigieren konnten. Trotzdem wird es noch welche geben. Wenn Sie Fehler finden, sagen Sie es mir bitte. Die aktuellste Version des Vorlesungsskripts finden Sie auf meiner Website.<sup>3</sup> Dort verlinke ich auch die Videos. Ich habe alles unter eine CC-BY-SA-Lizenz gestellt (siehe Fußzeile). In meinen Worten: Sie können damit machen, was Sie wollen. Wenn Sie Ihre Arbeit der Öffentlichkeit zur Verfügung stellen, erwähnen Sie mich und verwenden Sie eine ähnliche Lizenz.

Der Text wurde mit der LaTeX-Klasse 'tufte-book' von Bil Kleb, Bill Wood und Kevin Godby<sup>4</sup> gesetzt, die sich der Arbeit von Edward Tufte<sup>5</sup> annähert. Ich habe viele der Modifikationen angewandt, die von Dirk Eddelbüttel im R-Paket 'tint' eingeführt wurden<sup>6</sup>. Die Quelle ist vorerst LaTeX, nicht Markdown.

<sup>1</sup> [frag.jetzt](https://frag.jetzt)

<sup>2</sup> [mazur.harvard.edu](https://mazur.harvard.edu)

<sup>3</sup> [ep3.uni-bayreuth.de](https://ep3.uni-bayreuth.de)

<sup>4</sup> [tufte-latex](https://tufte-latex.com)

<sup>5</sup> [edwardtufte.com](https://edwardtufte.com)

<sup>6</sup> [tint: tint is not Tufte](https://tint.tint.is)

Markus Lippitz  
Bayreuth, 23. Januar 2021



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.



**Teil I**

**Theorie der molekularen  
Bindung**





# Kapitel 1

## Die Valenzbindungstheorie und die Form von Molekülen

Markus Lippitz

17. September 2021

### Ziele

- Sie können die Valenzbindungstheorie benutzen, um die Form von Molekülen vorherzusagen und zu erklären. Ein Beispiel ist das hier abgebildete Pentacen-Molekül.
- Sie können die Grundzüge verschiedener Methoden erklären, mit denen Eigenschaften von Molekülen bestimmt werden können.
- Sie können die Begriffe Orbital,  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Bindung und Hybridisierung erklären und korrekt verwenden.

### Überblick

Die Valenzbindungstheorie (engl. valence bond theory) ist die historisch erste quantenmechanische Theorie zur Molekülbindung. Sie wurde 1927 von Walter Heitler und Fritz London entwickelt. Kurz darauf entstand die komplementäre Molekülorbitaltheorie, die wir im nächsten Kapitel besprechen werden. Beide Theorien versuchen durch verschiedene Annahmen das quantenmechanische Problem zu lösen, welche Grundzustands-Energie und räumliche Anordnung die vielen Atomkerne und noch viel mehr Elektronen in einem Molekül annehmen.

Die Valenzbindungstheorie (VB) macht die Annahme, dass ein Elektron zunächst einmal zu einem einzigen Atomkern gehört und somit durch ein Atomorbital beschrieben wird. Eine Bindung zwischen Atomen entsteht durch das Paaren von Elektronen. Dies wird im Lewis-Schema dargestellt. In diesem Themenbereich sind oft Bücher aus der Chemie hilfreich, beispielsweise das Kapitel zur Molekülstruktur in **Atkins**. Die Molekülorbitaltheorie (MO) hingegen bildet die Gesamtwellenfunktion aufbauend auf der Annahme, dass jedes Elektron über das gesamte Molekül verteilt ist, also durch Molekülorbitale beschrieben wird. Die Valenzbindungstheorie ist einfacher, insbesondere von Hand, ohne Computer, und führt Begriffe ein, die auch darüber hinaus verwendet werden. Die Molekülorbitaltheorie ist insbesondere durch die Verwendung von Computern weiter entwickelt und 'moderner'.

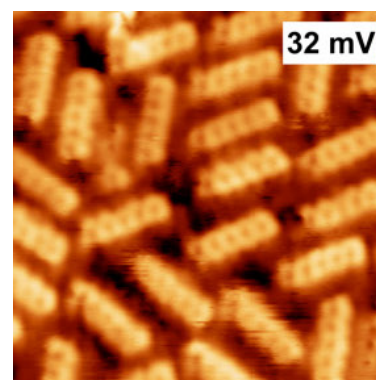


Abbildung 1.1: Pentacen-Moleküle durch ein Raster-Tunnel-Mikroskop abgebildet. Bildgröße  $5 \times 5$  nm. L. E. Dinca et al. / CC BY



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

## Moleküle 'sehen'

**Röntgenstreuung** Wenn sich viele identische Moleküle zu einem Kristall anordnen lassen (was nicht trivial ist), dann kann man kurzwellige elektromagnetische Strahlung an diesem Kristall-Gitter beugen. Aus dem Beugungsbild erhält man durch Fourier-Transformation und ein paar Annahmen die Elektronendichte-Verteilung im Kristall. Es sind die Elektronen, die mit EM-Strahlung wechselwirken. Die Elektronendichte-Verteilung wird oft in Form von 'Höhenlinien' dargestellt. Damit ist klar, dass es nicht eine exakte 'Größe' eines Moleküls gibt.



Abbildung 1.2: Beugung von Röntgenstrahlen liefert die Fourier-Transformierte der Elektronenverteilung.

**Raster-Tunnel-Mikroskopie** (engl. scanning tunneling microscope, STM) Direkter, ohne Fourier-Transformation, kann man einzelne Moleküle auf einer leitenden Oberfläche in einem sehr guten Vakuum abbilden, in dem man eine sehr scharfe Metallspitze nahe an die Oberfläche bringt. Bei einem Abstand im Bereich weniger Angstrom fließt ein Tunnelstrom, wenn eine Spannung zwischen Spitze und Oberfläche angelegt wird. Eine Elektronik hält den Tunnelstrom durch Regelung des Abstands konstant während die Spitze über die Oberfläche gerastert wird. Man erhält ein Höhen-Bild konstanten Tunnelstroms. Da Strom nur fließen kann, wenn sich die Wellenfunktion der Elektronen in der Spitze und in der Oberfläche wenigstens etwas überlappen, kann man so die Elektronen-Wellenfunktion von Molekülen auf der Oberfläche abbilden. Die beobachtete Form hängt auch von der gewählten Spannung ab.

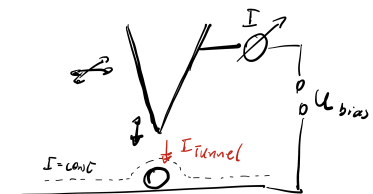


Abbildung 1.3: Prinzip STM

**Raster-Kraft-Mikroskopie** (engl. atomic force microscope, AFM) Alternativ zum Tunnelstrom kann man die Kraft zwischen einer Spitze und der Probe bestimmen und Oberflächen konstanter Kraft abbilden. Wie wir in späteren Kapiteln sehen werden, gibt es einen anziehenden Abstands-Bereich aufgrund der van-der-Waals Wechselwirkung, und einen abstoßenden Bereich aufgrund des Pauli-Verbots. Als Sonde wird eine sehr scharfe Spitze aus beispielsweise Silizium verwendet, die an einer schwingenden Blattfeder montiert ist. Die Auslenkung dieses Arms wird gemessen und spiegelt die Wechselwirkung mit der Oberfläche wider.

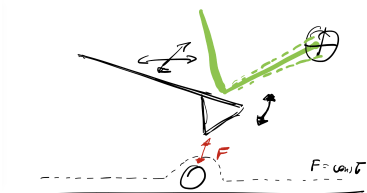


Abbildung 1.4: Prinzip AFM

## Vorbereitung

### Orbital oder Wellenfunktion?

Wir besprechen hier Systeme, die aus vielen Elektronen bestehen. Die Quantenmechanik und Atomphysik konzentrierte sich jedoch auf das Wasserstoff-Atom mit nur einem Elektron. Wir müssen daher vorsichtig mit der Nomenklatur sein. Die (Gesamt-)Wellenfunktion eines Systems aus  $n$  Elektronen ist im allgemeinen Fall  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ , wobei die  $\mathbf{r}_i$  die Position des Elektrons  $i$  bezeichnen. In dieser Allgemeinheit hängt alles miteinander zusammen und ist viel zu komplex. Wir machen daher immer die Annahme, dass sich die Gesamt-Wellenfunktion als Produkt von Orbitalen  $\phi_i$  schreiben lässt

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \quad (1.1)$$

Die Orbitale hängen also nur von der Position 'ihres' Elektrons ab, nicht von all den anderen Elektronen. Im Fall des Wasserstoff-Atoms mit nur einem Elektron gehen die beiden Begriffe ineinander über. Diese Aufteilung funktioniert immer, wenn die einzelnen Elektronen nicht miteinander wechselwirken, aber genau das ist der Fall. Diese Näherung versucht also, durch geschickte Wahl der  $\phi_i$  diese Wechselwirkung vorweg zu nehmen. Es geht also darum, 'gute'  $\phi_i$  zu finden.

### Born-Oppenheimer Näherung

Atomkerne sind viel schwerer als Elektronen. In der Born-Oppenheimer Näherung betrachten wir die Kerne als stillstehend. Die Elektronen bewegen sich im stationären elektrischen Feld der Kerne. Diese Näherung wird quasi immer gemacht, so dass eigentlich nur erwähnt wird, wenn sie *nicht* eingesetzt wird. Formal bedeutet dies, dass die Wellenfunktion des Moleküls geschrieben werden kann als Produkt der Wellenfunktion aller Elektronen und der Wellenfunktion aller Kerne, also

$$\Psi_{\text{Molekül}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \approx \Psi_{\text{Elektronen}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \Psi_{\text{Kerne}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \quad (1.2)$$

wobei  $\mathbf{r}_i$  Elektronenkoordinaten sind und  $\mathbf{R}_i$  Kernkoordinaten.

Wir lösen also die Schrödingergleichung für freie Elektronen-Koordinaten, aber die Kern-Koordinaten werden als fix angenommen. Das *Bindungspotential* stellt die Gesamtenergie des Systems dar, wenn für jeden Punkt der Kurve ein anderer aber jeweils fester Kern-Kern-Abstand angenommen wird.



Abbildung 1.5: Die Energie-Eigenwert der Elektronen liefert das Bindungspotential.

### Das Wasserstoff-Molekül: $\sigma$ -Bindung

Wir betrachten zwei Wasserstoff-Atome  $A, B$  mit insgesamt zwei Elektronen 1, 2. Der Hamilton-Operator für ein einzelnes Atom  $\hat{H}_A$  ist<sup>1</sup>

$$\hat{H}_A = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} \quad (1.3)$$

Die Wellenfunktion  $\phi_A(\mathbf{r}_1)$  löst damit die Schrödinger-Gleichung. Zwei sehr weit voneinander entfernte Wasserstoff-Atome haben die Gesamt-Wellenfunktion

$$\Psi = \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) \quad (1.4)$$

Wenn die beiden Atome nahe beieinander sind, kann man nicht mehr sagen, ob Elektron 1 bei Kern  $A$  oder Kern  $B$  ist. In dieser Situation ist daher die Gesamt-Wellenfunktion

$$\Psi = \phi_A(\mathbf{r}_2) \phi_B(\mathbf{r}_1) \quad (1.5)$$

genauso gut möglich. In der Quantenmechanik löst man dies auf durch die Superposition der beiden Möglichkeiten. Die Gesamt-Wellenfunktion ist daher

$$\Psi_{\pm} = \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) \pm \phi_A(\mathbf{r}_2) \phi_B(\mathbf{r}_1) \quad (1.6)$$

Dies löst die Schrödinger-Gleichung mit dem Gesamt-Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{ges} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{AB}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) \quad (1.7)$$

$$^1 r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

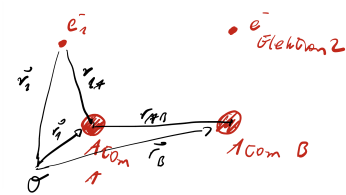


Abbildung 1.6: Skizze Koordinaten Atom und Molekül

wobei der Term mit  $r_{AB}$  auch zunächst weggelassen werden kann, weil die Kern-Positionen in der Born-Oppenheimer-Näherung ja als konstant angenommen werden.

Es zeigt sich<sup>2</sup>, dass die symmetrische Superposition die niedrigere Gesamtenergie liefert. Die beiden Terme der Wellenfunktion interferieren konstruktiv und sorgen dafür, dass im Raum zwischen den beiden Kernen eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zu finden ist. Diese kompensiert die Coulomb-Abstoßung der Kerne.

In der Valenzbindungstheorie entstehen Bindungen zwischen Atomen durch das Paaren von zwei Elektronen. Zwei Kerne teilen sich also zwei Elektronen, die nicht mehr einem einzelnen Kern zugeordnet sind.

Der Spin der beteiligten Elektronen muss anti-symmetrisch gegen Vertauschung sein, da die Ortswellenfunktion ja symmetrisch ist, und das Pauli-Prinzip eine insgesamt anti-symmetrische Wellenfunktion verlangt.

Die Ortswellenfunktion des Orbitals  $\Psi_+$  ist wechselförmig, nicht das Vorzeichen bei Rotation um die Kern-Kern-Achse. Dies ist analog zum s-Orbital im Wasserstoff-Atom bei Rotation um die (willkürlich gewählte oder durch das Magnetfeld gegebene) z-Achse. Diese Bindung wird daher als  $\sigma$ -Bindung bezeichnet. In beiden Fällen besitzt das Elektron keinen Drehimpuls.

## Die $\pi$ -Bindung

Die Art der Bindung hängt von der Orientierung der beteiligten Orbitale zueinander ab. Als Beispiel betrachte wir das Molekül  $N_2$ . Die Elektronenkonfiguration von Stickstoff ist  $[He]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^2$ . Wir nehmen die z-Achse als Verbindungsachse der Kerne. Hier zeigen zwei  $p_z$ -Orbitale aufeinander. Eine  $\sigma$ -Bindung entsteht durch Paarung der beiden einzelnen Elektronen in den  $p_z$ -Orbitalen, da die resultierende Wellenfunktion wieder rotationssymmetrisch um die Verbindungsachse sein wird. Sie hat die gleiche symmetrische Form wie oben.

Aus den  $p_x$  und  $p_y$ -Orbitalen erhält man je eine  $\pi$ -Bindung: Die hantelförmigen p-Orbitale liegen parallel zueinander und senkrecht zur Bindungsachse. Dabei überlappen im Gegensatz zur  $\sigma$ -Bindung der  $p_z$ -Orbitalen beide Teile der Hanteln. Das Elektron in diesem bindenden Orbital hat einen Drehimpuls von  $1\hbar$  entlang der Kern-Kern-Achse, daher wird dies  $\pi$ -Bindung genannt.

Insgesamt ist  $N_2$  also aus einer  $\sigma$ -Bindung und zwei  $\pi$ -Bindungen aufgebaut.

## Bindungswinkel

Wenn drei oder mehr Atome ein Molekül bilden, dann kann man den Winkel einer Bindung definieren und oft aus der Valenzbindungstheorie (näherungsweise) vorhersagen. Als Beispiel betrachten wir  $H_2O$ . Die Elektronenkonfiguration von Sauerstoff ist  $[He]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^2$ . Für die Bindung relevant sind die ungepaarten Elektronen in den hier<sup>3</sup>  $p_x$  und  $p_y$  genannten Orbitalen. Diese gehen jeweils eine  $\sigma$ -Bindung mit dem 1s-Elektron des Wasserstoffs ein. Das  $p_y$ -Orbital steht senkrecht auf dem  $p_x$ -Orbital von Sauerstoff. Daher

<sup>2</sup> Haken\_wolf\_II.

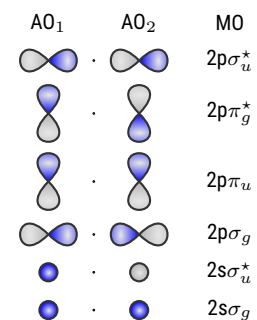


Abbildung 1.7: Molekülorbitale, die hier aus atomaren 2s oder 2p-Orbitalen aufgebaut sind. Die Farbe kodiert das Vorzeichen der Wellenfunktion. Die Symmetrie  $g$  oder  $u$  ergibt sich aus der Punktspiegelung an der Mitte des Moleküls, hier durch den kleinen Punkt markiert.

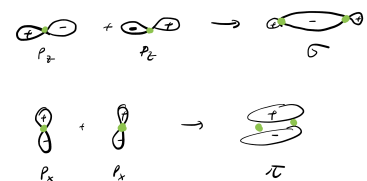


Abbildung 1.8: Atomare p-Orbitale können zu  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen kombinieren.

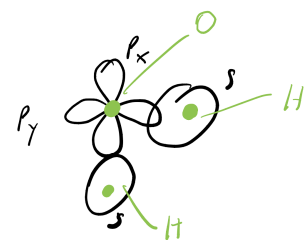


Abbildung 1.9: Bindungswinkel in  $H_2O$ .

<sup>3</sup> Typischerweise ist  $z$  die Symmetrieachse. In diesem Beispiel also senkrecht auf die Bindungen, in zwei-atomigen Molekülen aber die Bindungsachse.

erwarten wir einen Bindungswinkel von  $90^\circ$ . Dies ist nahe aber nicht exakt am experimentellen Wert von  $104.5^\circ$ .

## Hybridisierung

Insbesondere in der organischen Chemie der Kohlenwasserstoffe spielt die Hybridisierung der Kohlenstoff-Orbitale eine wichtige Rolle. Im Kohlenstoff-Atom besteht nur ein geringer Energieunterschied zwischen der energetisch niedrigsten Elektronenkonfiguration  $[\text{He}]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$  und der nächst höheren  $[\text{He}]2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ . Dies bedeutet, dass der Energieunterschied zwischen dem 2s und dem 2p-Orbital in Kohlenstoff sehr gering ist, und insbesondere ist der Energiegewinn durch die Bindung sehr oft größer als dieser Unterschied. Es ist daher oft energetisch günstiger, die Bindung ausgehend von einer Linearkombination von 2s und 2p-Orbitalen zu betrachten. Dies nennt man Hybridisierung der Orbitale. Wenn ein s-Orbital und drei p-Orbitale beteiligt sind, dann wird dies als  $sp^3$ -Hybridisierung bezeichnet. Ohne Hybridisierung könnte Kohlenstoff nur zwei Bindungen eingehen (mit den  $p_x$  und  $p_y$ -Orbitalen), nach  $sp^3$ -Hybridisierung vier, so dass die Gesamtenergie stärker abgesenkt werden kann.<sup>4</sup>

Die neuen Hybrid-Orbitale  $h_{1..4}$  sind so gewählt, dass  $\langle h_i | h_j \rangle = \delta_{ij}$ , also

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z \quad (1.8)$$

$$h_2 = s + p_x - p_y - p_z \quad (1.9)$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z \quad (1.10)$$

$$h_4 = s - p_x - p_y + p_z \quad (1.11)$$

Diese Orbitale entstehen also durch Interferenz der ursprünglichen Orbitale und haben eine Ladungsverteilung, deren Keulen einen Tetraeder aufspannen. Der Bindungswinkel ist  $\arccos(-\frac{1}{3}) = 109.5^\circ$ . Methan ( $\text{CH}_4$ ) ist daher tetraederförmig.

Analog gibt es auch die  $sp^2$  und die  $sp$ -Hybridisierung. Die  $sp^2$ -Hybridisierung findet man beispielsweise in Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Die drei  $sp^2$ -Orbitale jedes Kohlenstoff-Atoms sind an der  $\sigma$ -Bindung der beiden Wasserstoff-Atome beteiligt und  $\sigma$ -Bindung zwischen den beiden Kohlenstoff-Atomen. Die zweite C-C Bindung ist eine 'gewöhnliche'  $\pi$ -Bindung zwischen den verbleibenden, nicht hybridisierten p-Orbitalen, die senkrecht auf die durch die  $sp^2$ -Orbitale gebildete Ebene stehen. Dadurch ergeben sich die Winkel in der HCH bzw. HCC-Bindung zu circa  $120^\circ$ .

Ein Beispiel für die  $sp$ -Hybridisierung ist Ethin ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ).

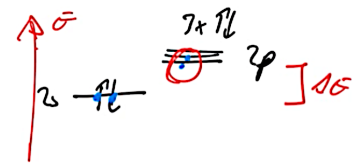


Abbildung 1.10: Elektronische Niveaus bei der Hybridisierung von Kohlenstoff.

<sup>4</sup> Auch ist die Idee eines s- oder p-Orbitals ein Ein-Elektron-Konzept, das in Mehrelektronen-Atomen durch die anderen Elektronen gestört wird.

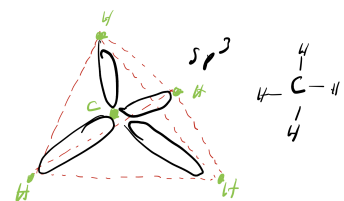


Abbildung 1.11:  $sp^3$ -Hybridisierung in  $\text{CH}_4$ .

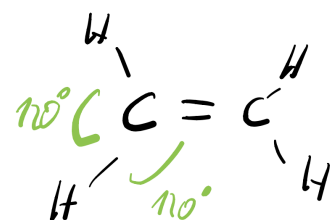


Abbildung 1.12:  $sp^2$ -Hybridisierung in  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

## **Zusammenfassung**

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf.  
Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

# Kapitel 2

## Molekülorbitaltheorie I – Das aller einfachste Molekül

Markus Lippitz  
4. Oktober 2021

### Ziele

- Sie können die Molekülorbitaltheorie benutzen, um die kovalente Bindung in  $\text{H}_2^+$  zu erklären und insbesondere die verschiedenen Beiträge diskutieren.
- Sie können die Molekülorbitaltheorie von der Valenzbindungstheorie abgrenzen.

### Überblick

Die Molekülorbitaltheorie (MO) baut zunächst neue (Ein-Elektron-) Orbitale, die sich über das ganze Molekül erstrecken. Dann werden in diese Orbitale nach und nach Elektronen eingefüllt, analog zu Mehr-Elektronen-Atomen in der Atomphysik. Dabei wird die Wechselwirkung zwischen den Elektronen zunächst vernachlässigt. Die MO-Theorie macht also andere Näherungen als die Valenzbindungstheorie.

### Das Variationsprinzip

Die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} |\Phi\rangle = E_0 |\Phi\rangle \quad (2.1)$$

ist eine Differentialgleichung und nicht immer einfach zu lösen. Hier hilft das Variationsprinzip. Für eine beliebige Wellenfunktion  $|\Psi\rangle$  gilt

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (2.2)$$

Die Mathematik sagt, dass  $E$  minimal wird, wenn  $|\Psi\rangle$  die Schrödinger-Gleichung löst. Aber auch wenn  $|\Psi\rangle$  keine Lösung der Schrödinger-Gleichung ist, kann man Gl. ?? einfach ausrechnen. Wir probieren also verschiedene Test-Funktionen durch und versuchen, die Energie nach Gl. ?? zu minimieren.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Dadurch nähern wir uns der echten Eigenfunktion immer mehr an, die Lösung der Schrödinger-Gleichung ist. Leider wissen wir nicht, ob wir man nicht durch noch bessere Test-Funktionen noch kleinere Werte von  $E$  erreichen würde.

Sei die Testfunktion

$$|\Psi\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle \quad (2.3)$$

mit normierten  $|\phi_i\rangle$  und reell-wertigen Koeffizienten  $c_i$ . Damit erhält man

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2 \underbrace{\langle\phi_1|\phi_2\rangle}_{=S} \quad (2.4)$$

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle = c_1^2 \underbrace{\langle\phi_1|H|\phi_1\rangle}_{=H_{11}} + c_2^2 \underbrace{\langle\phi_2|H|\phi_2\rangle}_{=H_{22}} + 2c_1c_2 \underbrace{\langle\phi_1|H|\phi_2\rangle}_{=H_{12}} \quad (2.5)$$

Dabei bezeichnet  $S$  das Überlapp-Integral der beiden Wellenfunktionen, und  $H_{ij}$  die Matrix-Elemente des Hamilton-Operators. Die Diagonalelemente  $H_{11}$  und  $H_{22}$  geben die Coulomb-Energie an, die Außerdiagonalelemente  $H_{12} = H_{21}$  die Austausch-Energie<sup>1</sup>. Mit diesen Abkürzungen kann man die Eigen-Energie schreiben als

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1c_2 H_{12}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2 S} \quad (2.6)$$

Für eine minimale Eigenen-Energie  $E$  müssen die partiellen Ableitungen nach  $c_i$  beide Null sein, oder

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - E S \\ H_{12} - E S & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{oder} \quad E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S} \quad (2.7)$$

wobei wir im letzten Schritt angenommen haben, dass  $H_{11} = H_{22}$ .

## Das Wasserstoff-Molekül-Ion $\text{H}_2^+$

Als Beispiel für das Variationsprinzip in der Molekülorbitaltheorie betrachten wir das Wasserstoff-Molekül-Ion<sup>2</sup>  $\text{H}_2^+$ . Es gibt also nur ein Elektron, was das Problem der Elektron-Elektron-Wechselwirkung umgeht.

Wir benutzen wie immer die Born-Oppenheimer-Näherung. Die Kerne bewegen sich also nicht und tragen somit auch nicht zur kinetischen Energie bei. Der Abstand des einzigen Elektrons zu den beiden Kernen sei  $r_1$  und  $r_2$ . Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems ist

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} = \hat{H}_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \quad (2.8)$$

wobei  $\hat{H}_1$  der Hamilton-Operator des Wasserstoff-Atoms ist. Die Coulomb-Energie der beiden Kerne untereinander hängt nur vom Kern-Kern-Anstand ab und ist somit eine Konstante, die später zur Gesamtenergie addiert werden wird.

Wir suchen Molekül-Orbitale  $|\Psi\rangle$ , die mit  $\hat{H}$  die Schrödinger-Gleichung lösen, und kennen bereits die Lösungen für  $\hat{H}_1$ :

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad \text{und} \quad \hat{H}_1 |\phi\rangle = E_1 |\phi\rangle \quad (2.9)$$

<sup>1</sup> mehr zu den Namen im nächsten Abschnitt

<sup>2</sup> Dies wäre auch exakt möglich, mittels elliptischer Koordinaten, siehe z.B. Demtröder, Molekülphysik Kap. 2.4.1



Da die beiden Kerne identisch sind, gibt es solche Lösungen  $|\phi_2\rangle$  in der gleichen Form aber zentriert um eine andere Kernposition auch für den zweiten Kern. Linearkombinationen von diesen  $|\phi_{1,2}\rangle$  nehmen wir jetzt als Testfunktion  $|\Psi\rangle$ . Dies nennt man *linear combination of atomic orbitals* (LCAO).

Wir folgen dem oben dargestellten Variationsprinzip und müssen nur die drei Integrale  $S$ ,  $H_{11}$  und  $H_{12}$  diskutieren.

**Überlappintegral  $S$**  Das Integral  $S$  beschreibt den räumlichen Überlapp der beiden Atom-Wellenfunktionen, wenn die einen um Kern 1, die andere um Kern 2 zentriert ist:

$$S = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = \int \phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

Dabei bezeichnet  $\mathbf{r}$  die Position des Elektrons. Die Wellenfunktion  $\phi_i$  ist um den Kern an Position  $\mathbf{r}_i$  zentriert.<sup>3</sup> Da die  $|\phi\rangle$  normiert sind, liegt der Wert von  $S$  zwischen 0 und 1.

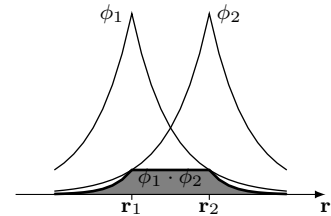


Abbildung 2.1: Skizze Überlappintegral  $S$ .

<sup>3</sup> Wasserstoff-Wellenfunktionen sind reellwertig.

**Coulomb-Wechselwirkung  $H_{11}$**  Dieser Term beschreibt die Coulomb-Energie des Elektrons in der atomaren Wellenfunktion  $\phi_1$ , aber in Gegenwart beider Kerne:

$$H_{11} = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | \hat{H}_1 | \phi_1 \rangle - \langle \phi_1 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} | \phi_1 \rangle \quad (2.11)$$

$$= E_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\phi_1(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r} = E_1 + C \quad (2.12)$$

Das Ergebnis ist die Eigen-Energie des Elektrons im Wasserstoff-Atom, korrigiert um ein Überlappintegral der Ladungsdichte  $|\phi_1(\mathbf{r})|^2$  um den einen Kern im Coulomb-Potential des anderen Kerns. Der Korrekturterm  $C$  ist negativ.

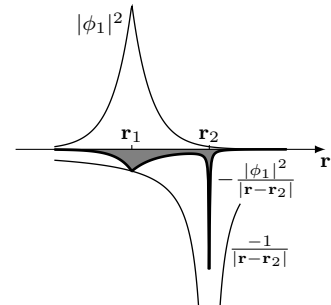


Abbildung 2.2: Skizze Coulomb-Integral  $C$ .

**Austausch-Wechselwirkung  $H_{12}$**  Die Austausch-Wechselwirkung ist ein rein quantenmechanischer Effekt.

$$H_{12} = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle = \langle \phi_1 | \hat{H}_1 | \phi_2 \rangle - \langle \phi_1 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} | \phi_2 \rangle \quad (2.13)$$

$$= E_1 S - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r} = E_1 S + A \quad (2.14)$$

Die Austausch-Dichte  $\phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r})$  ist ähnlich einer Ladungsdichte  $|\phi(\mathbf{r})|^2$ , nur dass zwei verschiedenen Wellenfunktionen eingehen. Das Elektron wechselt sozusagen zwischen der Zugehörigkeit zu Kern 1 und 2. Der Korrekturterm  $A$  ist ebenfalls negativ.

Mit diesen Integralen wird die Gesamtenergie

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S} = E_1 + \frac{C \pm A}{1 \pm S} \quad (2.15)$$

Die zugehörigen Molekül-Orbitale sind die symmetrische und die anti-symmetrische Kombination der Atom-Orbitale

$$|\Psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (|\phi_1\rangle \pm |\phi_2\rangle) \quad (2.16)$$

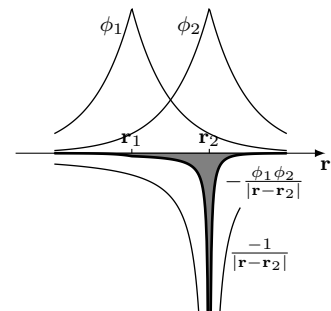


Abbildung 2.3: Skizze Austausch-Integral  $A$ .

Zur Berechnung der Bindungsenergie nehmen wir jetzt die nur vom Kern-Kern-Abstand  $R$  abhängende Coulomb-Energie der Kerne wieder hinzu.

$$E_{\text{Bindung}} = E_{\text{Molekül}} - E_{\text{Atom}} \quad (2.17)$$

$$= E_1 + \frac{C \pm A}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - E_1 \quad (2.18)$$

$$= \frac{C}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1+S}{R} \pm \frac{A}{1 \pm S} \quad (2.19)$$

Numerische Rechnungen zeigen, dass das Überlapp-Integral  $S$  keinen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis hat, wir es hier also nicht weiter betrachten müssen.<sup>4</sup>

Das Coulomb-Integral  $C$  ist für einen großen Kern-Kern-Abstand  $R$  quasi die Energie einer Punkt-Ladung im Potential des anderen Kerns, da die Ausdehnung der Wellenfunktion  $\phi_1$  vernachlässigt werden kann. Da  $C$  negativ ist, kompensieren sich dann die ersten beiden Summanden in Gl. ?? Für kleine Kern-Kern-Abstände  $R$  bleibt  $C$  negativ und endlich, da die potentielle Energie eines Elektrons im Wasserstoff-Atom endlich ist. Der zweite Summand strebt aber mit  $1/R$  gegen positiv unendlich. Die Summe der ersten beiden Terme ist also entweder Null oder positiv, so dass keine Bindung zustande kommt.

Den entscheidenden Beitrag liefert der dritte Summand mit dem Austausch-Integral  $A$ . Für große  $R$  ist das Austausch-Integral wieder Null. Für kleine Abstände  $R$  ist das Austausch-Integral sehr ähnlich dem Coulomb-Integral und endlich negativ. Dazwischen ist es in einem gewissen Bereich von  $R$  negativ genug, dass bei positivem Vorzeichen in Gl. ?? die Bindungsenergie negativ wird, eine Bindung also zustande kommt.

Damit ist also  $\Psi_+$  das bindende Orbital. Da es aus Wasserstoff-1s-Orbitalen zusammengesetzt ist, ist es ein  $\sigma$ -Orbital.  $\Psi_-$  ist ein anti-bindendes  $\sigma^*$ -Orbital. Die Skizze zeigt die Gesamt-Energie als Funktion des Kern-Kern-Abstands  $R$ . Dies wird als *Bindungspotential* bezeichnet. Für das bindende Orbital sind sehr kleine  $R$  durch das Pauli-Verbot ausgeschlossen. Der Bindungsabstand  $R_0$  ist der Abstand minimaler Energie. Das Potential kann in seiner Umgebung durch eine harmonisches Parabel-Potential genähert werden. Die Energie  $E(R_0)$  bestimmt die Stärke der Bindung, also wieviel Energie aufgebracht werden muss, um die beiden Atome zu trennen. Der zweite Block der Vorlesung zur Spektroskopie von Molekülen beschäftigt sich eigentlich nur mit Methoden, wie die verschiedenen Parameter dieses Bindungspotentials experimentell bestimmt werden können.

## Das Austausch-Integral für verschiedene Atom-Orbitale

Wir haben bisher nicht diskutiert, welche Form die Atom-Orbitale  $|\phi\rangle$  denn eigentlich haben. Im Wasserstoff-Molekül-Ion  $\text{H}_2^+$  werden es sicherlich s-Orbitale sein (was auch bei der Diskussion der Beiträge angenommen wurde). Bei anderen Orbitalen kann es zum Verschwinden des Austausch-Integrals  $A$  kommen, und somit keine Bindung geben.

Ein Beispiel ist das Austausch-Integrals zwischen einem s-Orbital und einem  $p_x$ -Orbital, wenn  $z$  die Kern-Kern-Achse ist. Die beiden Keulen des  $p_x$ -Orbitals tragen mit unterschiedlichem Vorzeichen zum Austausch-Integral

<sup>4</sup> Für  $\text{H}_2^+$  lassen sich relativ einfache geschlossene Formen für die Integrale angeben, siehe **McQuarrie2008**

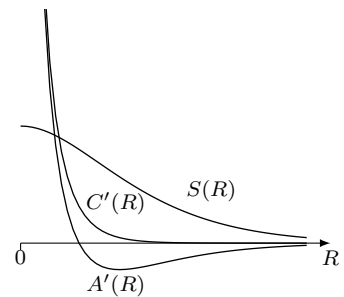


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Integrale vom Kern-Kern-Abstand  $R$ . Dargestellt ist  $C' = C + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$  bzw.  $A' = A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{S}{R}$ .

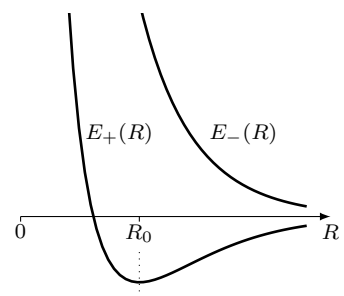


Abbildung 2.5: Skizze des Bindungspotentials  $E_{\text{Bindung}, \pm}$  vom Kern-Kern-Abstand  $R$ . Das bindende Potential  $E_+$  zeigt ein Minimum bei  $R_0$ , das anti-bindende Potential  $E_-$  hat nur ein Minimum im Unendlichen.

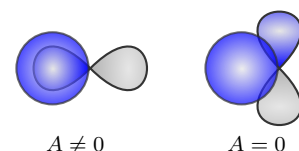


Abbildung 2.6: Je nach Art und Orientierung der beteiligten Orbitale kann das Austausch-Integral  $A$  auch verschwinden. Die Farben kodieren das Vorzeichen der Wellenfunktion.

bei und kompensieren sich so. In diesem Fall wäre  $A$  Null. Wenn hingegen ein  $p_z$ -Orbital mit einem  $s$ -Orbital überlappt, dann verschwindet das Austausch-Integral  $A$  nicht.

## Anschauliche Argumente für eine chemische Bindung

Kann man anschaulich verstehen, warum das Wasserstoff-Molekül-Ion  $H_2^+$  existiert, also energetisch günstiger ist als ein Wasserstoff-Atom und ein freies Proton? Aus meiner Sicht gibt es zwei bis drei Wege.

**Elektronen-Dichte-Verteilung** Im symmetrischen Molekülorbital  $\Psi_+ \propto \phi_1 + \phi_2$  ergibt sich ein deutlich von Null verschiedener Wert der Elektronendichte  $|\Psi_+|^2$  in der Mitte zwischen den beiden Kernen. Diese negative Ladungsdichte schirmt den positiven Kern vom anderen positiven Kern ab. Die Coulomb-Abstoßung der Kerne ist also geringer, als wenn das Elektron in einem  $s$ -Orbital um einen Kern alleine wäre. Im  $\Psi_-$ -Orbital ist dies nicht mehr der Fall. Hier ist die Elektronen-Dichte zwischen den Kernen geringer, in der Mitte der Strecke sogar exakt Null.

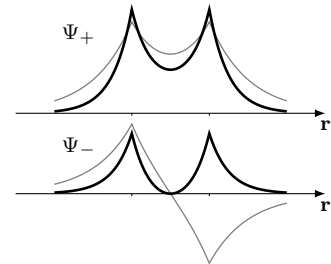


Abbildung 2.7: Wellenfunktion (dünne Linie) und Ladungsdichte (dicke Linie) der bindenden Wellenfunktion  $\Psi_+$  und der anti-bindenden Wellenfunktion  $\Psi_-$ .

**Teilchen im Kasten** Man kann das Molekül-Orbital  $\Psi_+$  als Kasten für das Elektron sehen, auch wenn die Wände nicht senkrecht und unendlich hoch sind. Die Energie des niedrigsten Zustands in einem eindimensionalen Kasten-Potential ist proportional zu  $1/L$ , mit der Kastenlänge  $L$ . Das Molekül bildet einen größeren Kasten als das Atom, darum sinkt die Energie für das Elektron und es kommt zur Bindung.

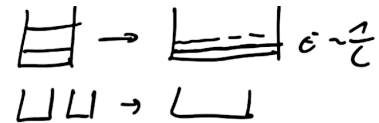


Abbildung 2.8: Teilchen im Kasten

**Quantenmechanische Interferenz** Die Ladungsdichte in einem Molekülorbital ist  $|\phi_1 + \phi_2|^2$ , wenn das Orbital aus den beiden Atom-Orbitalen  $\phi_1$  und  $\phi_2$  aufgebaut ist. Die Ladungsdichte ist damit *nicht* die Summe der Ladungsdichten der beiden Atom-Orbitale, also nicht  $|\phi_1|^2 + |\phi_2|^2$ . Quantenmechanische Wellenfunktionen interferieren, werden also addiert bevor das Betrags-Quadrat gebildet wird. Dies ermöglicht Auslöschung (im Fall von  $\Psi_-$ ) und konstruktive Interferenz (im Fall von  $\Psi_+$ ), wodurch obiges Elektronendichte-Argument zum Tragen kommt und die chemische Bindung ermöglicht wird.

## Vergleich unserer Rechnung mit der Wirklichkeit

Unsere Rechnung ergibt ein qualitativ korrektes Bindungspotential für das Wasserstoff-Molekül-Ion  $H_2^+$ . Quantitativ stimmt sie aber nicht. Experimentell ist der Bindungsabstand  $R_0 = 106$  pm, die Rechnung liefert 132 pm. Experimentell ist die Bindungsenergie 2.5 eV die Rechnung liefert 1.7 eV.

Auch erfüllt unser Modell den Virialsatz nicht. Für ein Coulomb-Potential müsste der Mittelwert der potentiellen Energie  $\langle \hat{U} \rangle$  genau  $-2$  mal dem Mittelwert der kinetischen Energie  $\langle \hat{T} \rangle$  sein. In unserem Modell ist der Faktor<sup>5</sup> aber nur ca.  $-1.6$ .

Die Ursache für beides ist, dass unsere Testfunktion  $c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle$  zwar die Schrödinger-Gleichung löst, aber nicht die geringste Energie in Gl.

<sup>5</sup> McQuarrie2008.

?? liefert. Die Testfunktion ist zu einfach und muss weitere Terme enthalten. Damit kann die Übereinstimmung mit dem Experiment so gut werden, dass keine Unterschiede im Rahmen der Messgenauigkeit festgestellt werden können. Beispiele finden sich in **McQuarrie2008** und **Demtröder\_AMP**.

## **Zusammenfassung**

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

# Kapitel 3

## Molekülorbitaltheorie II – Mehr Elektronen und mehr Kerne

Markus Lippitz

17. September 2021

### Ziele

- Sie können für di-atomare Moleküle Orbital-Diagramme erstellen, Elektronen einfüllen und die spektroskopischen Termsymbole bestimmen.
- Sie können die Hückel-Methode benutzen, um Molekülorbitale in großen  $\pi$ -Systemen zu berechnen und deren Eigenschaften zu bestimmen.
- Sie können die Molekülorbitaltheorie von der Valenzbindungstheorie abgrenzen.

### Überblick

Wie benutzen die Molekülorbitaltheorie um Moleküle jenseits von  $\text{H}_2^+$  zu beschreiben, die also mehr als ein Elektron besitzen und aus mehr als zwei Kernen aufgebaut sind.

### Bezeichnung von Molekülzuständen

Bevor wir beginnen, weitere Elektronen in die Molekülorbitale einzufüllen, müssen wir kurz die Nomenklatur der Zustände diskutieren. Diese ist analog zu Mehrelektronen-Atomen. Ausführlich dargestellt ist sie beispielsweise in **Demtröder\_molekuelphysik** oder **Demtröder\_AMP**.

In der Atomphysik gibt es für jedes Elektron die Quantenzahlen  $n, l, m_l, s, m_s, j, m_j$ , die (bis auf  $n$ ) die Länge und die Orientierung eines Drehimpulsartigen Vektors anzeigen. Die Größe des Bahndrehimpulses, also die Quantenzahl  $l$  wird als s,p,d,f, ... angegeben. In Mehrelektronen-Atomen bildet man vektorielle Summen über die einzelnen Vektoren der Elektronen. Je nach Kopplungsschema addiert man zunächst alle Bahndrehimpulse  $\vec{l}$  und Spins  $\vec{s}$ , oder alle Gesamtdrehimpulse  $\vec{j}$ . Das Ergebnis wird dann wieder als Längen- und Orientierungsquantenzahl angegeben, also  $L, M_L, S, M_S, J$  und  $M_J$ .



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Der wichtigste Unterschied in Molekülen ist, dass die Vorzugsrichtung oder z-Achse durch die Kern-Kern-Achse immer gegeben ist. Da Drehimpulserhaltung Rotationssymmetrie voraussetzt, ist in Molekülen nur noch die Drehimpuls-Komponenten entlang der Kern-Kern-Achse eine gute Quantenzahl.  $m_l$  übernimmt also die Rolle von  $l$  in der Atomphysik. Manchmal werden noch  $n$  und  $l$  angegeben, was dann aber nur noch aussagt, in welchen Quantenzahlen  $n, l$  das Elektron landen würde, wenn das Molekül zu einzelnen Atomen auseinandergezogen würde. Manchmal sind stattdessen auch die Orbitale eines Typs nach aufsteigender Energie durchnummeriert.

Weiterhin hängt die Gesamtenergie nicht vom Vorzeichen von  $m_l$  ab, so dass  $\lambda = |m_l|$  eingeführt wird. Analog zu  $l$  in der Atomphysik wird der Wert von  $\lambda$  als  $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$  dargestellt, wie wir es bei der Klassifizierung der Bindungen schon gesehen hatten.<sup>1</sup> Man beachte jedoch, dass somit alle Zustände außer  $\lambda = 0$  zweifach entartet sind, da ja  $m_l = \pm\lambda$ .

Analog zum Mehrelektronen-Atom können im Molekül auch Gesamt-Quantenzahlen definiert werden. Wie im Atom auch sind die Projektionen auf die Achse einfach per Addition zu gewinnen:

$$M_S = \sum m_{s_i} \quad \text{und} \quad M_L = \sum m_{l_i} \quad (3.1)$$

Wie beim einzelnen Elektron ist auch wieder  $\Lambda = |M_L|$  die interessantere Größe, die ebenfalls wieder als  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$  dargestellt wird. Wenn die Länge des Gesamt-Spin-Vektors  $|\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$  ist, dann muss  $M_S$  zwischen  $-S$  und  $S$  liegen, kann also  $2S+1$  verschiedene Werte annehmen.<sup>2</sup> Dies wird als Multiplizität bezeichnet. Für den Gesamt-Drehimpuls  $\vec{J}$  ist analog auch nur der Betrag der Projektions-Komponenten interessant, die  $\Omega$  genannt wird

$$\Omega = |M_J| = |\Lambda + M_S| \quad (3.2)$$

Dies alles wird zum spektroskopischen Termsymbol zusammengefasst:

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega} \quad (3.3)$$

In den Termsymbolen wird häufig auch noch die Symmetrie der Wellenfunktion angegeben. Ein  $g$  bzw.  $u$  als Index bezeichnet eine Wellenfunktion, die gerade bzw. ungerade bei Inversion, also Punktspiegelung ist. Bei  $\Sigma$ -Zuständen wird zusätzlich noch die Symmetrie bei Spiegelung an einer Ebene angegeben, die die Kern-Kern-Achse enthält. Dies stellt man als hochgestelltes  $+$  oder  $-$  dar. Alles zusammen

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega, (g,u)}^{\pm} \quad (3.4)$$

So wie es hier dargestellt ist, gilt dies für di-atomare Moleküle. Bei größeren Molekülen wird auf die Symmetrie-Gruppe zurückgegriffen.<sup>3</sup> Häufig wird dann nur noch die Multiplizität des Zustands als Singulett (S) oder Triplett (T) angegeben und die Zustände in energetisch aufsteigender Reihenfolge nummeriert.

Als Beispiel betrachten wir das Sauerstoff-Molekül  $O_2$ . Atomarer Sauerstoff hat die Elektronenkonfiguration  $[He]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ . Die beiden ungepaarten p-Elektronen tragen zur Bindung bei. Im Molekül entstehen volle Orbitale, sowie zwei Elektronen in einem  $2\pi_g^*$ -Orbital.<sup>4</sup> Nur diese beiden Elektronen müssen wir betrachten, da volle Schalen bzw. volle Orbitale in

<sup>1</sup> Anti-bindenden Orbitale werden dabei mit einem hochgestellten Stern gekennzeichnet, beispielsweise  $\pi^*$ .

<sup>2</sup> Daher Triplett für  $S = 1$  und Singulett für  $S = 0$ .

<sup>3</sup> Etwas mehr dazu zu Beginn der Festkörperphysik, ansonsten Kristallographie.

<sup>4</sup> siehe auch nächsten Abschnitt

Summe nicht beitragen. Die Orientierung der Bahndrehimpulse ist  $\lambda = 1$  bzw.  $m_l = \pm 1$ , so dass die Orientierung des Gesamt-Bahndrehimpulses  $M_L = 0$  oder  $\pm 2$  sein kann ( $\Sigma$  oder  $\Delta$ ). Analog für den Spin  $m_s = \pm 1/2$  und  $M_S = 0$  oder  $\pm 1$ . Dies ergibt zunächst vier Kombinationen. Es können die beiden Elektronen aber nicht sowohl im  $m_l$  als auch in  $m_s$  übereinstimmen. Dies schließt den Zustand  $M_L = \pm 2; M_S = \pm 1$  aus.

$$^1\Sigma \quad ^3\Sigma \quad ^1\Delta \quad \text{Pauli-verboten: } ^3\Delta \quad (3.5)$$

Die Symmetrie ist bei allen drei Zuständen gerade, da alle aus Elektronen in einem geraden  $2\pi_g$ -Orbital aufgebaut sind. Die Symmetrie der  $\Sigma$ -Zustände kann man sich aus den jeweiligen Spin-Funktionen herleiten: ein Triplet-Zustand ist symmetrisch im Spin, und muss daher anti-symmetrisch im Raum sein, also  $^3\Sigma^-$  und andersrum.<sup>5</sup> Zusammen also

$$^1\Sigma_g^+ \quad ^3\Sigma_g^- \quad ^1\Delta_g \quad (3.6)$$

Genau wie in der Atomphysik kann man mit den Hund'schen Regel den energetisch niedrigsten Zustand finden. Maximales  $S$  gewinnt, also ist  $^3\Sigma_g^-$  der Grundzustand. Es ist selten, dass der Grundzustand ein Triplet-Zustand ist. Quasi immer ist der Singulett-Zustand energetisch niedriger. Dies hängt davon ab, in welchem Orbital die letzten, energetisch höchsten Elektronen laden, die eingefüllt werden, wie wir im nächsten Abschnitt sehen.

<sup>5</sup> Man kann auch über die Symmetrie der einzelnen Orbitale gehen:  $2\pi_{g,x}$  anders als  $2\pi_{g,y}$ , siehe z.B. **McQuarrie2008** oder **Atkins**.

## Mehr als ein Elektron: Hund–Mulliken–Bloch-Methode

Um Moleküle mit mehr als einem Elektron zu beschreiben verfahren wir genauso wie in der Atomphysik bei dem Übergang von Wasserstoff-Atom zu Mehr-Elektronen-Atomen: wir ignorieren die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und füllen nach und nach Elektronen in Ein-Elektronen-Molekül-Orbitale und multiplizieren mit einer passenden Spin-Wellenfunktion. Diese Idee ist mit den Namen Hund, Mulliken und Bloch verknüpft.

Zunächst formen wir Molekül-Orbitale als Linearkombination vom Atom-Orbitalen, benutzen also LCAO. Beides sind Ein-Elektronen-Orbitale, also Raum-Anteile der Wellenfunktion. Wenn in den zu bindenden Atomen viele Elektronen vorhanden sind, dann tragen auch viele Orbitale bei. Allerdings sind nicht alle Orbitale kombinierbar, sondern nur solche, die in der Gruppentheorie die gleiche Symmetrie aufweisen. Dies verallgemeinert die obige Diskussion zum verschwindenden Austausch-Integral. Vereinfachend kann man auch sagen, dass nur Orbitale ähnlicher Energie kombiniert werden, also 1s mit 1s, 2s mit 2s usw.

Wie in der Valenzbindungstheorie gesehen, liefern Kombinationen von s-Orbitalen eine  $\sigma$ -Bindung. Dementsprechend entsteht also ein  $\sigma$ -Orbital. Bei den p-Orbitalen hängt es von der relativen Orientierung ab:  $p_z$ -Orbitale erzeugen eine molekulare  $\sigma$ -Orbital, atomare  $p_{x,y}$ -Orbitale ein molekulares  $\pi$ -Orbital.

Die Gesamt-Wellenfunktion ist also aufgebaut aus einzelnen Molekül-Orbitalen  $\Psi_i$ , die wiederum Linearkombination von passenden Atom-Orbitalen

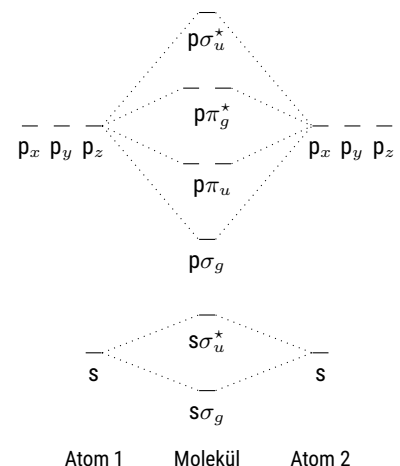


Abbildung 3.1: Nur Atom-Orbitale ähnlicher Energie und Symmetrie bilden in Linearkombination die Molekülorbitale.

$\phi_j$  sind:

$$\Psi_i(\mathbf{r}_i) \propto \sum_j c_j \phi_j(\mathbf{r}_i) \quad (3.7)$$

$$\Psi_{\text{ges}}(\mathbf{r}_1, \dots, \text{spin}_1, \dots) \propto \prod_i \Psi_i(\mathbf{r}_i) \times \text{Spinfunktion} \quad (3.8)$$

wobei  $\mathbf{r}_i$  die Raum-Koordinaten des  $i$ -ten Elektrons ist, und die  $\phi_j$  um die Position des jeweiligen Kerns zentriert sind. Die Spinfunktion muss so gewählt werden, dass  $\Psi_{\text{ges}}$  das Pauli-Prinzip erfüllt, also insgesamt antisymmetrisch ist. Die Slater-Determinante hilft, dies für große Systeme aufzuschreiben.

Bei nur zwei Elektronen kann man die Spin-Funktion von Hand konstruieren. Jeder Elektronenspin kann entweder up  $\uparrow$  oder down  $\downarrow$  sein. Bei mehr Elektronen gibt der  $n$ -te Pfeil den Spin des  $n$ -ten Elektrons an. Die möglichen Spin-Wellenfunktion sind also

$$\text{anti-symmetrisch} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (3.9)$$

$$\text{symmetrisch} \quad |\uparrow\uparrow\rangle \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (3.11)$$

$$|\downarrow\downarrow\rangle \quad (3.12)$$

Eine symmetrische Raum-Wellenfunktion muss mit einer anti-symmetrisch Spin-Wellenfunktion verknüpft sein, für die es nur eine Möglichkeit gibt, also ein Singulett. Eine anti-symmetrische Raum-Wellenfunktion (zum Beispiel im anti-bindenden  $\sigma^*$ -Orbital in  $\text{H}_2$ ) ist mit einer symmetrischen Spin-Wellenfunktion verknüpft, die ein Triplett-Zustand ist.

Bei mehreren Elektronen pro Molekül können auch mehrere Bindungen gleichzeitig existieren. Die effektive Anzahl der Bindungen wird *Bindungsordnung*  $b$  genannt. Jedes Elektronenpaar in einem bindenden Orbital trägt  $+1$  bei, jedes Elektronenpaar in einem anti-bindenden Orbital  $-1$ , oder

$$b = \frac{1}{2} (n - n^*) \quad (3.13)$$

mit  $n$  ( $n^*$ ) der Anzahl der Elektronen<sup>6</sup> in bindenden (anti-bindenden) Orbitalen. Je größer die Bindungsordnung, desto stärker ist die Bindung und desto kürzer ist der Bindungsabstand.

<sup>6</sup> nicht Paare !

In der optischen Molekül-Spektroskopie werden Übergänge zwischen verschiedenen Molekülorbitalen relevant werden. In diesem Zusammenhang bezeichnet man das niedrigste noch unbesetzte Orbital als LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), das höchste besetzte als HOMO (highest occupied molecular orbital).

Betrachten wir noch einmal als Beispiel das Sauerstoff-Molekül  $\text{O}_2$ . Atomarer Sauerstoff hat die Elektronenkonfiguration  $[\text{He}]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ . Die atomaren  $1s$  und  $2s$ -Schalen sind komplett gefüllt. Damit sind auch bei den molekularen  $1s\sigma$  und  $2s\sigma$ -Orbitalen sowohl das bindende als auch das anti-bindende Orbital gefüllt. Die Bindungsordnung ist Null und diese Elektronen tragen nicht zur Bindung bei. Es verbleiben insgesamt 4  $2p$ -Elektronen pro Atom, 8 pro Molekül. Entsprechend der in Abbildung ?? angegebenen Anordnung der Orbitale ist das  $2p\sigma_g$  und das  $2p\pi_u$ -Orbital mit 2 bzw. 4 Elektronen vollständig gefüllt.<sup>7</sup> Das  $2p\pi_g^*$ -Orbital ist mit 2 Elektronen halb gefüllt. Damit

<sup>7</sup> Die  $\pi$ -Orbitale nehmen 2 Elektronen jeden Spins auf, da bei gegebenem  $\lambda$  zwei Werte von  $m_l = \pm\lambda$  möglich sind (für  $\lambda > 0$ ).



sind 6 Elektronen bindend, 2 anti-bindend, also Bindungsordnung  $b = 2$ . Das Sauerstoff-Molekül  $O_2$  ist in einer Doppelbindung gebunden, die sich aus einer  $\sigma$  und einer  $\pi$ -Bindung zusammensetzt. Wie schon im letzten Abschnitt behandelt, sind für das spektroskopische Termsymbol nur die beiden Elektronen im  $2p\pi_g^*$ -Orbital relevant. Für alle anderen Elektronen findet sich immer eines, das genau den entgegengesetzten Spin und Bahndrehimpuls hat.

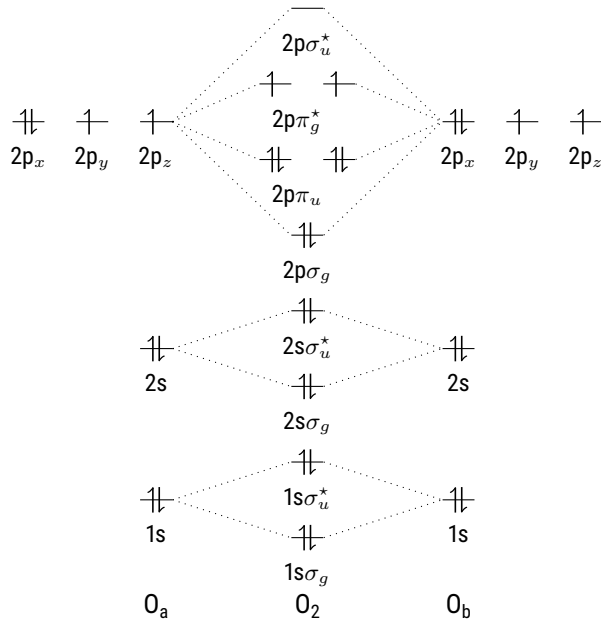


Abbildung 3.2: Molekülorbitale von Sauerstoff aufgebaut aus den Atomorbitalen. Die relative Lage der Orbitale  $2p\sigma_g$  und  $2p\pi_u$  hängt von der Kernladungszahl ab. Die hier gezeigte Lage gilt für  $O_2$  und  $F_2$ .  $N_2$  und leichtere Moleküle besitzen die getauschte Anordnung.

## Mehr als zwei Atom-Kerne: Hückel-Näherung

Die Molekülorbitaltheorie ist auch auf größere Moleküle anwendbar, verlangt dann aber numerischen Lösungen. Für konjugierte Moleküle liefert die Hückel-Näherung aber gute Ergebnisse. In konjugierten Molekülen wird das mechanische Gerüst durch  $\sigma$ -Bindungen zwischen den Kohlenstoff-Atomen gebildet. Eine Kette von Kohlenstoff-Atomen ist darüber hinaus durch alternierende  $\sigma$  und  $\pi$ -Bindungen verbunden. Die an diesen Bindungen beteiligten Elektronen sind dann über die ganze Kette delokalisiert. Die Hückel-Näherung erlaubt es, diese ausgedehnten  $\pi$ -Orbitale zu berechnen.

Wir betrachten also nur eine Teilmenge aller Atom-Orbitale, nur die  $\pi$ -Orbitale, die auch an der  $\pi$ -Bindung teilnehmen. Wir nehmen an, dass

- die Atom-Orbitale nur mit sich selbst überlappen, also  $S_{ij} = \delta_{ij}$
- alle Atome identisch sind, also  $H_{ii} = \alpha$
- Austausch nur zwischen benachbarten Orbitalen stattfinden, also  $H_{ij} = \beta < 0$  falls Atome  $i$  und  $j$  benachbart, sonst 0

Analog zu Gleichung ?? im letzten Kapitel berechnen wir die Eigen-Energie nach dem Variationsprinzip

$$E = \frac{\sum_{i,j} c_i c_j H_{i,j}}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{i,j}} \quad (3.14)$$

Die minimale Eigen-Energie  $E$  ergibt sich, wenn alle partiellen Ableitungen nach den  $c_i$  Null sind, oder wenn

$$|\mathbf{H} - E \mathbf{S}| = 0 \quad (3.15)$$

Da wir  $S_{ij} = \delta_{ij}$  angenommen haben, vereinfacht sich dies zu

$$|\mathbf{H} - E \mathbf{1}| = 0 \quad (3.16)$$

Wir müssen also die Eigenwerte und Eigenvektoren von  $H_{i,j}$  bestimmen. Die Eigenwerte geben die Energie des Zustands an, die Eigenvektoren die dazugehörige Linearkombination der atomaren Orbitale.

Als Beispiel betrachten wir Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Die 6 Kohlenstoff-Atome sind  $\text{sp}^2$  hybridisiert.  $\sigma$ -Bindungen verbinden die Kohlenstoff-Atome untereinander und mit den Wasserstoff-Atomen. Je ein nicht hybridisiertes p-Orbital steht senkrecht auf dem Ring. Diese Orbitale werden in der Hückel-Näherung betrachtet. Die Hamilton-Matrix  $H_{ij}$  hat dann die Form (Nullen weggelassen)

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & & & & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & & & \\ & \beta & \alpha & \beta & & \\ & & \beta & \alpha & \beta & \\ & & & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & & & & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

Die  $\beta$  in den Ecken schließen den Ring. Wenn wir  $E = \alpha + x\beta$  ansetzen, dann vereinfacht sich die Eigenwert-Gleichung zu

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0 \quad \text{oder} \quad x = \pm 1, \pm 1, \pm 2 \quad (3.18)$$

Da wir insgesamt 6 Elektronen in diese Orbitale einfüllen müssen, und jedes Orbital mit 2 Elektron (spin up und down) besetzen können, sind das Orbitale mit  $E = \alpha + 2\beta$  und die beiden Orbitale mit  $E = \alpha + \beta$  besetzt<sup>8</sup>. Auch diese Orbitale tragen also zur Bindung bei, da sie die Gesamtenergie insgesamt um  $8\beta$  reduzieren. Wenn man die Eigenfunktionen betrachtet<sup>9</sup>, sieht man, dass das Orbital mit  $E = \alpha \pm 2\beta$  über den ganzen Ring delokalisiert ist, die beiden mit  $E = \alpha \pm \beta$  über zwei Atome.

Die Hückel-Näherung in der Molekülphysik entspricht der *tight binding* Methode zur Berechnung der Bandstruktur von Elektronen in der Festkörperphysik. In der Festkörperphysik macht man den Übergang von hier  $N = 6$  Atomen hin zu  $N = 6 \cdot 10^{23}$  Atomen, wodurch dann  $6 \cdot 10^{23}$  eng benachbarte Zustände für Elektronen entstehen, die alle durch Wellenfunktionen ähnlich zu Abbildung ?? beschrieben sind.

## Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

<sup>9</sup> Atkins.

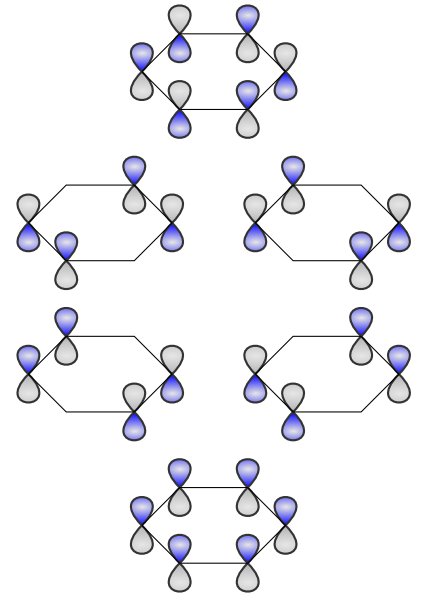


Abbildung 3.3: Molekülorbitale von Benzol in der Hückel-Näherung. Die Farben kodieren das Vorzeichen der Wellenfunktion. Die Anordnung entspricht der Eigen-Energie.

<sup>8</sup>  $\beta < 0$



## **Teil II**

# **Spektroskopie von Molekülen**



# Kapitel 4

## Überblick und makroskopische Beschreibung

Markus Lippitz  
29. April 2021

### Ziele

- Sie können die Phänomene erklären und durch einfache Modelle beschreiben, die in den dielektrischen Eigenschaften von Molekülen zu finden sind, beispielsweise diese dielektrische Funktion von Wasser.

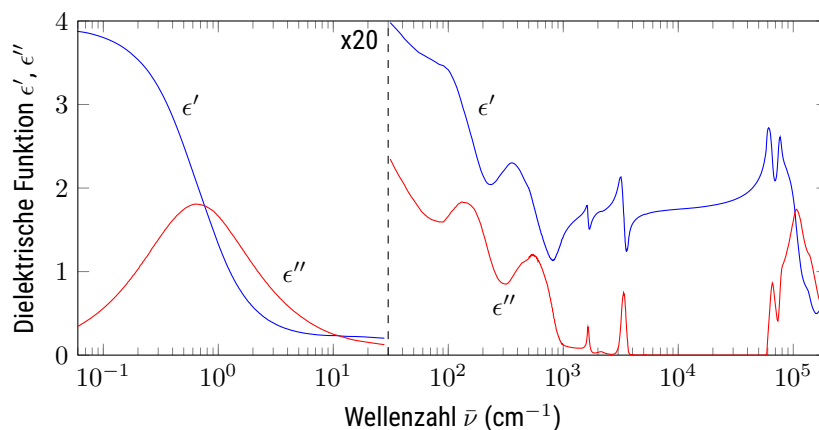


Abbildung 4.1: Dielektrische Funktion  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$  von flüssigem Wasser (Segelstein\_water via [refractiveindex.info](https://refractiveindex.info)). Der niederfrequente Bereich unterhalb von  $\tilde{\nu} = 30 \text{ cm}^{-1}$  ist um den Faktor 20 reduziert dargestellt.

### Wie misst man das ?

Das oben gezeigte Spektrum überdeckt mehr als 6 Größenordnungen im Frequenzbereich und ist mit einem einzigen Gerät nicht messbar. Die niedrigsten Frequenzen liegen im Bereich von Mikrowellen, benutzt also Techniken aus dem Radio- und Radar-Bereich. Der mittlere Frequenzbereich ist infrarotes Licht, der hohe sichtbares bis ultraviolettes Licht. Wir werden die verschiedenen spektroskopischen Methoden in den folgenden Kapiteln besprechen.

Die Wellenzahl  $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c = E/(hc)$  (eigentlich immer angegeben in der Einheit  $1/\text{cm}$ ) ist eine Maß für die *Frequenz* oder *Energie*. Dieses Maß in der Spektroskopie sehr weit verbreitet ist, weil es proportional zur Energie ist (und damit das Reziproke der Wellenlänge umgeht), aber gleichzeitig nahe an der praktischen, intuitiven Größe 'Wellenlänge'.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

## Erinnerung an die Elektrostatik

Es gibt die Maxwell-Gleichungen in einer mikroskopischen Form und in einer makroskopischen Form.

mikroskopische Form	makroskopische Form	
$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$	$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{\text{frei}}$	(4.1)
$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$	$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$	(4.2)
$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$	$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$	(4.3)
$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$	$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_{\text{frei}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$	(4.4)

Die makroskopische Form berücksichtigt dabei die Gegenwart von Medien, in dem die Größen dielektrische Verschiebung  $\mathbf{D}$  und magnetische Feldstärke  $\mathbf{H}$  eingeführt werden. Dies ist einerseits historisch bedingt, weil zur Zeit Maxwells der mikroskopische Aufbau der Materie noch unbekannt war. Andererseits ist es aber auch heute hilfreich, nicht alle Details der mikroskopischen Struktur der Materie explizit berücksichtigen zu müssen, sondern durch gemittelte, makroskopische Parameter beschreiben zu können.

Besonders deutlich wird dies bei der Unterscheidung zwischen freien Ladungen und Polarisationsladungen. Vom modernen, mikroskopischen Standpunkt her trennt man die Elektronen in zwei Gruppen: von außen beispielsweise auf einen Kondensator aufgebrauchte (= freie) und durch Verschiebung der schon vorhandenen Elektronen in einem Dielektrikum an einem Ort neu hinzukommende Polarisationsladung. Letztere Verschiebung ist eine Konsequenz der Anwesenheit der freien Ladungen.

Wenn wir ein Stück dielektrische Materie in einen Plattenkondensator halten, dann bewegt das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  des Kondensators die Ladungsträger der Ladung  $q$  in der Materie um die Distanz  $\Delta x$  von der neutralisierenden Gegenladung  $-q$  weg. Dadurch entsteht dadurch ein Dipolmoment  $\mathbf{p} = q\Delta x$ . Oft werden Dipolmomente in der Einheit Debye angegeben ( $1D = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ ). Ein Elektron im Abstand von  $1 \text{ \AA}$  von einem Proton produziert ein Dipolmoment von etwa 4.8 D. Bei  $N$  Molekülen (Ladungsträgerpaaren) pro Volumen ergibt sich eine makroskopische Polarisation  $\mathbf{P}$  zu

$$\mathbf{P} = N q \Delta x = f(\mathbf{E}) \quad (4.5)$$

Der Zusammenhang zwischen angelegtem externen Feld  $\mathbf{E}$  und resultierende Polarisation  $\mathbf{P}$  hängt ganz entscheidend vom mikroskopischen Aufbau der Materie ab. Alle Methoden der Spektroskopie vermessen diesen Zusammenhang. Oft wird er als

$$\mathbf{P} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (4.6)$$

geschrieben, mit der relativen Permittivität<sup>1</sup>  $\epsilon$  bzw. der elektrischen Suszeptibilität  $\chi$ . Dies ist aber nur eine Näherung. In allgemeiner Form ist der Zusammenhang

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots \right) \quad (4.7)$$

<sup>1</sup> Vorsicht, hier gibt es verschiedene Schreibweisen. Ich benutze die Form  $D = \epsilon \epsilon_0 E$ , mit einheiten-freiem  $\epsilon$ . Manchmal findet man  $\epsilon_0 \epsilon_r$ , manchmal auch nur  $\epsilon$ .



Zum einen muss der Polarisations-Vektor nicht unbedingt in die Richtung des elektrischen Feldes zeigen. Dies macht die  $\chi^{(n)}$  zu Tensoren  $(n + 1)$ ter Stufe und führt beispielsweise zu Doppelbrechung. Zum anderen muss der Zusammenhang zwischen Feld und Polarisation nicht unbedingt linear sein, wodurch verschiedenen Taylor-Koeffizienten notwendig werden. Dies ist Thema der nichtlinearen Optik.

In diesem Kapitel betrachten wir allgemeine, einfache Aussagen über  $\epsilon$ . Das Thema der folgenden Kapitel ist, wie man aus Vermessung von  $\epsilon$  Aussagen über den Aufbau von Molekülen, insbesondere über die Parameter des Bindungspotentials machen kann.

## Unpolare Moleküle: Verschiebungspolarisation

Betrachten wir zunächst unpolare Moleküle, also solche, die kein permanentes Dipolmoment besitzen<sup>2</sup>. Dies sind insbesondere zentro-symmetrische Moleküle wie  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CCl_4$ . Aber ein externes angelegtes elektrisches Feld verschiebt die Ladungen<sup>3</sup> relativ zueinander und induziert ein Dipolmoment

$$\mathbf{P}_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E}_{\text{lokal}} \quad (4.8)$$

mit der Polarisierbarkeit  $\alpha$  und dem Feld am Ort der Ladungen  $\mathbf{E}_{\text{lokal}}$

Verdünntes molekulares Gas Wenn die Moleküle sehr weit voneinander entfernt sind, beispielsweise in einem verdünnten Gas, dann haben die anderen Moleküle keinen Einfluss auf das Feld, das das eine betrachtete Molekül sieht. Das lokale Feld ist gleich dem externen Feld. Damit gilt

$$\mathbf{P} = N \alpha \mathbf{E}_{\text{lokal}} = \frac{\rho N_A}{M} \alpha \mathbf{E} \quad (4.9)$$

mit der Teilchenzahldichte  $N$ , dem Molekulargewicht  $M$ , der (Masse-)Dichte  $\rho$  und Avogadro-Konstanten  $N_A$ . Mit Gl ?? erhält man so

$$\epsilon = 1 + \frac{\rho N_A}{M \epsilon_0} \alpha \quad (4.10)$$

Man kann also die dielektrische Konstante  $\epsilon$  messen und die die Polarisierbarkeit  $\alpha$  bestimmen. Oft wird  $\alpha' = \alpha / 4\pi\epsilon_0$  angegeben, was die Einheit eines Volumens hat, das Polarisierbarkeitsvolumen. Beides sind Tensoren, also richtungsabhängig.

Flüssigkeiten Bei höherer Dichte, also beispielsweise in einer Flüssigkeit, muss man die anderen, ebenfalls polarisierten Moleküle berücksichtigen. Verschiedene Methoden sind dabei möglich<sup>4</sup>, die unter dem Stichwort *local field correction* zusammengefasst sind.

Wir betrachten hier die Lorentz-Methode. Alle Moleküle zusammen werden als ein homogenes Medium mit der dielektrische Konstante  $\epsilon$  angesehen. Aus diesem Medium schneidet man eine Kugel aus, die gerade das einzelne, zu betrachtende Molekül umschließt. In die so entstandene Aushöhlung setzt man das Molekül in Vakuum, also wieder in einem sehr verdünnten Gas. Das externe elektrische Feld induziert eine Polarisation  $\mathbf{P}$ , nur kennen wir deren

<sup>2</sup> siehe auch **Haken\_wolf\_II**

<sup>3</sup> Elektronen gegenüber Kernen, aber auch Kationen gegenüber Anionen

	$\langle \alpha' \rangle$	$\alpha'_{\perp}$	$\alpha'_{\parallel}$
$H_2$	0.79	0.61	0.85
$C_6H_6$	10.3	6.7	12.8

Abbildung 4.2: Polarisierbarkeitsvolumen einiger Moleküle (in Einheiten von  $10^{-30} \text{ m}^3$ .)

<sup>4</sup> Parson.

Größe noch nicht. Diese Polarisierung bewirkt Oberflächenladungen am Rand der Kugel, die das lokale Feld in der Kugel modifizieren:

$$\mathbf{E}_{\text{lokal}} = \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \quad (4.11)$$

Damit können wir dann mit Gl. ?? das induzierte Dipolmoment berechnen

$$\mathbf{P} = N \alpha \mathbf{E}_{\text{lokal}} = \frac{\rho N_A}{M} \alpha \left( \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \right) \quad (4.12)$$

$$= \frac{\rho N_A}{M} \alpha \left( \frac{1}{\epsilon_0(\epsilon - 1)} \mathbf{P} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \right) \quad (4.13)$$

$\mathbf{P}$  kürzt sich heraus und wir erhalten durch Umstellen die *Clausius-Mosotti-Gleichung*

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha \quad (4.14)$$

Das bemerkenswerte ist, dass wir die makroskopischen, messbaren Größen  $\epsilon, M, \rho$  mit der molekularen Polarisierbarkeit  $\alpha$  verknüpfen können. Durch einfache Messungen beispielsweise einer Flüssigkeit können wir eine mikroskopische Aussage über das Molekül machen.

Bisher haben wir immer quasi-statische elektrische Felder angenommen. Die Clausius-Mosotti-Gleichung findet aber auch bei optischen Feldern eine Entsprechung. Der Brechungsindex ist  $n = \sqrt{\epsilon\mu}$  mit der Permeabilitätskonstanten  $\mu$ . Diese ist im optischen Frequenzbereich aber sehr nahe an eins, also  $n = \sqrt{\epsilon}$ . Damit wird Gl. ?? zu

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha_{\text{optisch}} \quad (4.15)$$

Diese Gleichung heißt Lorentz-Lorenz-Gleichung und beschreibt die *optische Polarisierbarkeit*  $\alpha_{\text{optisch}}$ . Wie wir weiter unten sehen werden, unterscheiden sich  $\alpha$  und  $\alpha_{\text{optisch}}$  bzw.  $\epsilon(\nu \approx 0)$  und  $\epsilon(\nu \approx 300 \text{ THz})$  deutlich.

## Polare Moleküle: Orientierungspolarisation

Polare Moleküle wie beispielsweise  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{HCl}$  besitzen ein Dipolmoment  $\mathbf{p}$ , auch wenn kein externes Feld angelegt wird. Wenn dann doch ein Feld angelegt wird, dann verschieben sich nicht nur die Ladungen wie im letzten Abschnitt, sondern der schon vorhandene Dipol und damit das Molekül richtet sich im externen Feld aus. Dieser Ausrichtung stehen thermische Fluktuationen entgegen. Das entstehende Gleichgewicht ähnlich einer Boltzmann-Verteilung hängt vom Verhältnis der Energie des Dipols im Feld  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$  und der thermischen Energie  $k_B T$  ab.

**Verdünnte Gase** Wenn wir zunächst wieder den Einfluss der anderen Moleküle vernachlässigen, dann ist die makroskopische Orientierungspolarisation  $\mathbf{P}_{\text{or}}$  die Vektor-Summe über die einzelnen statischen Dipolmomente  $\mathbf{p}$ . Sei  $\theta$  der Winkel zwischen dem einzelnen Dipolmoment und dem externen Feld, dann lässt sich dies schreiben als

$$P_{\text{or}} = N p \langle \cos \theta \rangle \quad (4.16)$$

wobei die spitze Klammer das Ensemble-Mittel bezeichnen. Statistische Rechnungen ergeben

$$P_{\text{or}} = N p L \left( \frac{p E}{k_B T} \right) \quad (4.17)$$

mit der Langevin-Funktion  $L(x)$

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \approx \frac{x}{3} \quad \text{für } x \ll 1 \quad (4.18)$$

Damit werden die Orientierungspolarisation und die dielektrische Konstante

$$\mathbf{P}_{\text{or}} = N \frac{|\mathbf{p}|^2}{3 k_B T} \mathbf{E} \quad \text{und} \quad \epsilon = 1 + N \frac{|\mathbf{p}|^2}{3 \epsilon_0 k_B T} \quad (4.19)$$

Dies ist sowohl vom Formalismus als auch vom Ergebnis identisch zum Curie-Gesetz für paramagnetische Materialien. Die Orientierungspolarisation ist also temperaturabhängig, im Gegensatz zur Verschiebungspolarisation.

Verschiebungs- und Orientierungs-Polarisation Beide Polarisationen addieren sich und gehen gemeinsam in die dielektrische Konstante ein:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{ind}} + \mathbf{P}_{\text{or}} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (4.20)$$

Auch in dichten Medien kann man analog zur Verschiebungspolarisation eine Korrektur für das lokale Feld einführen. Die Clausius-Mosotti-Gleichung wird, wenn man beide Polarisationen zusammen nimmt, zur Debye-Gleichung

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \left( \alpha + \frac{|\mathbf{p}|^2}{3 k_B T} \right) \quad (4.21)$$

## Frequenzabhängigkeit der dielektrische 'Konstanten'

Bisher haben wir nur statische elektrische Felder betrachtet. Nun wollen wir auch Licht, also elektromagnetische Felder bei höheren, optischen Frequenzen betrachten. Die dielektrische 'Konstante'  $\epsilon$  ist dann nicht mehr konstant, sondern eine dielektrische Funktion der Frequenz, also  $\epsilon(\nu)$ . Welche Frequenzen sind 'hoch'? Bei welchen Frequenzen erwarten wir, dass Verschiebungs- und Orientierungspolarisation nicht mehr mit kommen?

Orientierungspolarisation Die Orientierung des Moleküls im Feld ist eine Drehbewegung. Diese Bewegungen werden bei der Rotationsspektroskopie im nächsten Kapitel detaillierter behandelt werden. Hier greifen wir vor. Der Drehimpuls  $L$  ist in der Quantenmechanik quantisiert. Sei

$$1\hbar = L = J \omega = m_{\text{red}} R^2 \omega \quad (4.22)$$

mit dem Trägheitsmoment  $J$ , der Kreisfrequenz  $\omega$  und der reduzierten Masse  $m_{\text{red}}$  sowie dem Bindungsabstand  $R$  in einem angenommenen zwei-atomigen Molekül. Für das Molekül HCl gilt  $R = 1.28 \text{ \AA}$  und  $m_{\text{red}} \approx m_H = 1 \text{ u}$ . Damit ergibt sich eine Frequenz  $\nu = 628 \text{ GHz}$ , also im Mikrowellen-Bereich. Oft wird dies auch geschrieben als Wellenzahl  $\bar{\nu} = 1/\lambda \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ .

**Verschiebung der Kerne** Bei der Verschiebungspolarisation können sich zunächst einmal die Kerne bzw. Ionen gegeneinander bewegen. Dies ist Thema der Schwingungsspektroskopie, und wieder greifen wir vor. Zwei Atome seien im Gleichgewicht im Bindungs-Abstand  $R_0$ . Wir nehmen an, die Rückstellkraft in diesem Gleichgewicht sein allein die Coulomb-Kraft des einen Kerns auf den anderen, also

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R^2} \quad (4.23)$$

Die Federkonstante  $k$  ist dann die Ableitung dieser Kraft nach  $R$ . Für das Molekül HCl mit einem Gleichgewichts-Abstand  $R_0 = 1.2 \text{ \AA}$  ergibt sich  $k = 220 \text{ N/m}$ . Die Eigenfrequenz der Schwingung ist  $\nu = (1/2\pi) \sqrt{k/m_{\text{red}}} = 58 \text{ THz}$  mit der reduzierten Masse von oben. Dies entspricht einer Wellenlänge von  $\lambda = 5.12 \text{ \mu m}$ , also im Infraroten, und einer Wellenzahl  $\bar{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ .

**Verschiebung der Elektronenwolke** Wenn es zu einer Resonanz in der Verschiebung der Elektronenwolke kommt, dann entspricht dies einer elektronischen Anregung, also einem quantenmechanischen Übergang zwischen zwei Elektronen-Orbitalen. Auch dies wird uns in einem der folgenden Kapitel beschäftigen. Wir schätzen hier die Übergangsenergie analog zu atomaren Übergängen ab

$$h\nu = hc R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (4.24)$$

Für Atome liegt die Frequenz  $\nu$  im Bereich von  $10^{15} \text{ Hz} = 1 \text{ PHz}$ . Bei Molekülen liegt sie etwas niedriger, also  $\nu \approx 10^{14} \dots 10^{15} \text{ Hz}$ , also  $100 \dots 1000 \text{ THz}$ .

## Lorentz-Oszillator-Modell

Alle oben diskutierten Phänomene sind Resonanzen. Das Lorentz-Oszillator-Modell ist ein einfaches Modell, mit dem die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion in der Nähe solcher Resonanzen beschrieben werden kann. In einem gedämpften harmonischen Oszillator (Masse  $m$ , Dämpfungskonstante  $\gamma$ , Eigenfrequenz  $\omega_0$ ) wird die Masse durch ein periodisches elektrisches Feld (Amplitude  $E_0$ , Frequenz  $\omega$ ) um  $x$  ausgelenkt, da die Masse eine Ladung  $e$  trägt. Alles zusammen

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + m\omega_0^2 x = eE_0 e^{+i\omega t} \quad (4.25)$$

Die stationäre Lösung dieser Differentialgleichung ist<sup>5</sup>

$$x(t) = \frac{eE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} e^{+i\omega t} \quad (4.26)$$

Die makroskopische Polarisation  $P$  ist die Summe über alle mikroskopische Polarisationen, also

$$P(t) = N e x(t) = (\epsilon - 1)\epsilon_0 E_0 e^{+i\omega t} = \chi\epsilon_0 E(t) \quad (4.27)$$

Damit ergibt sich die dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = 1 + N\alpha = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0} \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (4.28)$$

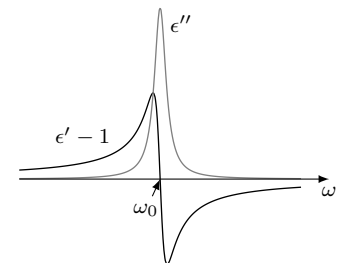


Abbildung 4.3: Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils des Lorentz-Oszillators.

<sup>5</sup> m ausklammern! VZ vor i gamma wohl falsch!

Man beachten das per Konvention negative Vorzeichen des Imaginärteils  $\epsilon''$ .  
Explizit sind Real- und Imaginärteil

$$\epsilon' = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0} \frac{m(\omega_0^2 - \omega^2)}{m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (4.29)$$

$$\epsilon'' = \frac{Ne^2}{\epsilon_0} \frac{\gamma\omega}{m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (4.30)$$

Für den komplexwertige<sup>6</sup> Brechungsindex<sup>7</sup>  $\tilde{n} = n - ik$  gilt

$$\epsilon = \tilde{n}^2 = (n - ik)^2 \quad (4.31)$$

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (4.32)$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad (4.33)$$

Dabei beschreibt  $k$  die Dämpfung und  $n$  die Dispersion, also die Variation der effektiven Wellenlänge in der Nähe einer Resonanz:

$$E(t, z) = E_0 e^{i\omega(t - \frac{z}{c}(n - ik))} = E_0 e^{-\frac{\omega}{c}kz} e^{i\omega(t - \frac{z}{c/n})} \quad (4.34)$$

Wenn in einem Medium mehrere Resonanzen vorhanden sind, so addieren sich die Suszeptibilitäten:

$$\epsilon(\omega)_{\text{ges}} = 1 + \chi(\omega)_{\text{elec}} + \chi(\omega)_{\text{ion}} + \chi(\omega)_{\text{orient}} \quad (4.35)$$

Für Fensterglas liegt die elektronische Resonanz im Ultraviolett. Sichtbares Licht ist also im Frequenzbereich etwas unterhalb dieser Resonanz. Die sogenannte 'normale' Dispersion des Brechungsindex (ansteigend mit fallender Wellenlänge / steigender Frequenz) rührt gerade von dem Anstieg der dielektrischen Funktion zur elektronischen Resonanz hin her.

<sup>6</sup> Oft wird nicht zwischen  $n$  und  $\tilde{n}$  unterschieden und  $n$  selbst ist komplexwertig.

<sup>7</sup> Die hier benutzte Konvention der Vorzeichen ist die in der Physik übliche, ausgehend von der Zeitabhängigkeit  $e^{+i\omega t}$ . In der eher ingenieurwissenschaftlichen Literatur findet sich aber genauso oft auch die Zeitabhängigkeit  $e^{-i\omega t}$ . Dies führt zu komplex-konjugierten Gleichungen.

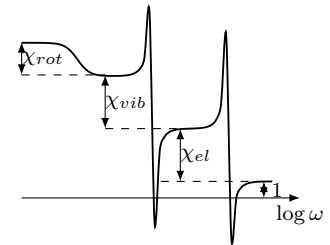


Abbildung 4.4: Addition der Suszeptibilitäten.

## Die Kramers-Kronig-Relationen

Wir haben bisher den Zusammenhang zwischen dem angelegten externen Feld  $E(t)$  und der entstehenden Polarisation  $P(t)$  eigentlich nur für 'monochromatische' Felder der Art  $\exp(i\omega t)$  diskutiert, also für eine genau bestimmte Frequenz  $\omega$ :

$$P(t) = \chi(\omega)\epsilon_0 E(t) \quad \text{für} \quad E(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (4.36)$$

Daraus ergab sich dann die Frequenzabhängigkeit von  $\chi(\omega)$ . Wir können dies verallgemeinern für einen beliebigen zeitlichen Verlauf des Feldes  $E(t)$ . Die Suszeptibilität ist nämlich die *Impulsantwort* des Materials, sozusagen das Gedächtnis:

$$P(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\Delta t = t - t') E(t') dt' \quad \text{für} \quad E(t) = \text{beliebig} \quad (4.37)$$

Die Polarisation  $P$  jetzt, also zum Zeitpunkt  $t$  hängt vom elektrischen Feld zu allen anderen Zeiten  $t'$  ab. Wie stark die Felder eingehen, hängt nur vom zeitlichen Abstand  $\Delta t$  ab. Die Kausalität verlangt, dass die Polarisation 'jetzt' nicht von Feldamplituden in der Zukunft abhängen darf.  $\chi(\Delta t = t - t' < 0)$  muss daher Null sein. Damit ist die Suszeptibilität  $\chi(\Delta t)$  zwar komplexwertig, aber über die eine Hälfte des Zeitstrahls bekannt und zu Null

festgelegt. Dies hat Konsequenzen für die Fouriertransformation, also für  $\chi(\omega)$ .

Diese Konsequenzen lassen sich mit Hilfe der Funktionentheorie herleiten<sup>8</sup> und sind die Kramers-Kronig-Relationen. Es besteht folgender Zusammenhang zwischen Real- ( $\chi'$ ) und Imaginärteil ( $\chi''$ ) der Suszeptibilität, wenn dieser der Kausalität gehorcht:

$$\chi'(\nu) = \frac{2}{\pi} CH \int_0^\infty \frac{s \chi''(s)}{s^2 - \nu^2} ds \quad (4.38)$$

$$\chi''(\nu) = \frac{2}{\pi} CH \int_0^\infty \frac{\nu \chi'(s)}{\nu^2 - s^2} ds \quad (4.39)$$

$CH$  kennzeichnet dabei das Cauchy'sche Hauptwertintegral. Ähnliche Beziehung existieren auch für  $\chi(\omega)$  und  $\epsilon(\omega)$  sowie für alle anderen Größen, die der Kausalität unterliegen.

Es reicht also im Prinzip aus, den Realteil der Suszeptibilität  $\chi(\omega)$  zu messen, um daraus den Imaginärteil und somit die komplette komplexwertige Funktion zu bestimmen. Leider laufen die Integrale in Gl ?? aber über den ganzen Frequenzbereich von Null bis Unendlich, der experimentell natürlich nicht zugänglich ist. Man kann die Kramers-Kronig-Relationen trotzdem sinnvoll benutzen, indem man über den Verlauf außerhalb des gemessenen Intervalls passende Annahmen macht.

## Demonstrationsexperiment zur anomalen Dispersion

Man kann die Lorentz-förmige Resonanz in einem Demonstrationsexperiment zeigen. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion Abb. ?? bestimmt die Absorption und somit die Linienform im Absorptionsspektrum von Atomen oder Molekülen. Der Realteil bestimmt die Dispersion, also den Brechungsindex eines Mediums. Eine einfache Methode den Brechungsindex zu bestimmen ist ein Prisma aus dem zu untersuchenden Material. In einem Prisma ist die Ablenkung des Lichtstrahls proportional zum Unterschied des Brechungsindex innen verglichen mit außen (eigentlich immer Luft  $\approx$  Vakuum). Es muss aber auch die elektronische Resonanz in Abb. ?? aus dem Ultraviolett in das Sichtbare verschoben werden. Im Experiment benutzt man dazu ein Prisma aus Natrium-Dampf. Die starke Absorption der Natrium-D-Linien bei etwa 589 nm Wellenlänge bewirkt einen gut sichtbaren Effekt.

In einem evakuierten Rohr wird Natrium-Dampf durch starkes Erhitzen von festem Natrium erzeugt. Dabei wird die Röhre von unten geheizt und von oben gekühlt, so dass die Dampf-Dichte nach oben hin abnimmt. Dies entspricht einem Prisma, dessen Spitze nach oben zeigt. Auch dort nimmt die effektive Glas-Dicke, bei Mittelung über den ganzen Strahlweg, nach oben hin ab. Danach wird der Lichtstrahl noch durch ein Glas-Prisma mit vertikaler Achse geleitet, um eine horizontale Wellenlängen-Achse zu erzeugen. Im Ergebnis sieht man ein Spektrum wie in nebenstehender Abbildung. Die horizontale Achse ist proportional zur Wellenlänge, die vertikale Achse zur Abweichung des Brechungsindex von Eins. An der Absorptionslinie selbst ist das Spektrum unterbrochen, weil dort der Natrium-Dampf das Licht vollständig absorbiert. Man erkennt, dass höherenergetischer der Resonanz der Brechungsindex unter Eins fällt.

<sup>8</sup> siehe auch Anhang A von **Variv1989**

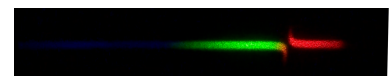


Abbildung 4.5: Anormale Dispersion in Natrium-Dampf.

# Kapitel 5

## Rotationsspektroskopie

Markus Lippitz  
9. März 2021

### Ziele

- Sie können Rotationsspektren von Molekülen in der Gasphase wie das untenstehende von HCl erklären und daraus Eigenschaften des Moleküls wie Bindungsabstand oder Atommasse bestimmen.

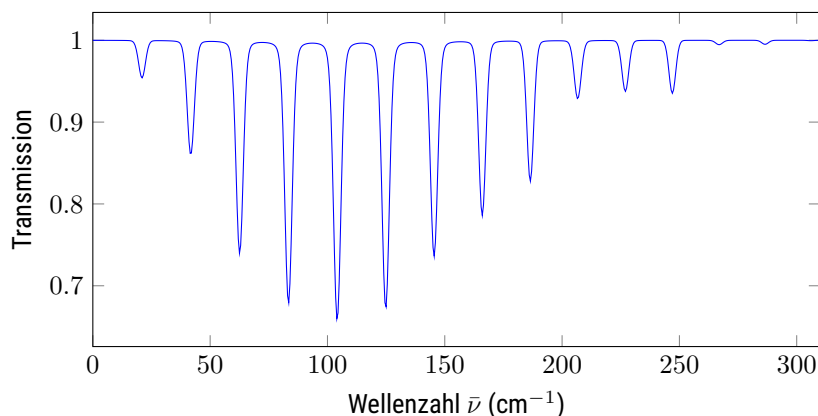


Abbildung 5.1: Mikrowellen-Transmissionspektrum durch HCl Gas (Li\_2011\_hcl via [hitran.org](https://hitran.org)).

### Wie misst man das?

Der dargestellte Bereich von etwa 10 bis 300 cm<sup>-1</sup> entspricht einer Frequenz von 0.3 bis 9 THz oder einer Wellenlänge von 1000 bis 33  $\mu$ m. Dieser Spektralbereich ist experimentell nicht einfach zugänglich (*THz gap*). Für niedrigere Frequenzen unterhalb etwa 0.3 THz, im Mikrowellen-Bereich, existieren in der Frequenz durchstimmbare Mikrowellen-Generatoren (Klystron) und passende Detektoren. Bei höheren Frequenzen ist dies technisch aufwändig. Möglichkeiten sind das Synchrotron oder durch sehr kurze Laserpulse erzeugte THz-Pulse.

Nach Erzeugung der Strahlung durch Klystron oder Synchrotron wird diese durch ein möglichst langes Volumen des zu untersuchenden Gases



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

geleitet, da die Absorption gering ist. Die transmittierte Leistung wird dann als Funktion der Frequenz des Generators gemessen. So erhält man Spektren ähnlich zu oben stehender Abbildung.

Die Transmission  $T$  (oder auch die Absorption) ist eine etwas unpraktische Größe, da sie immer im Bereich zwischen Null und Eins liegt, also beispielsweise nicht linear von der Konzentration des Gases abhängt. Daher betrachtet man eigentlich immer die Absorbanz oder Extinktion.<sup>1</sup> Die Extinktion  $E$  ist

$$E = -\log_{10} T \quad (5.1)$$

Im Folgenden betrachten wir also Absorbanz- oder Extinktions-Spektren, die oft auch einfach Absorptionsspektren genannt werden, auch wenn nicht  $1 - T$  sondern  $\log_{10}(1 - T)$  dargestellt ist.

## Modell des starren Rotators

Ein einfaches Modell, um Rotationsspektren zu beschreiben, ist das des starren Rotators. Wir nehmen eine klassische Hantel mit zwei Massen  $m_1$  und  $m_2$  an, die durch eine starre Achse der Länge  $R$  miteinander verbunden sind. Das Trägheitsmoment der Hantel ist

$$\Theta = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2 = m_{\text{red}} R^2 \quad (5.2)$$

Damit berechnet sich die Rotationsenergie  $E_{\text{rot}}$  zu

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \Theta \omega^2 \quad (5.3)$$

mit der Rotationsfrequenz  $\omega$ . Die Quantenmechanik kommt durch die Quantisierung des Drehimpulses  $\mathbf{L}$  ins Spiel:

$$|\mathbf{L}| = \Theta \omega = \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad (5.4)$$

mit der Drehimpuls-Quantenzahl  $J = 0, 1, \dots$ . Die Rotationsenergie ist damit

$$E_{\text{rot}} = \frac{|\mathbf{L}|^2}{2\Theta} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\Theta} \quad (5.5)$$

Dies sind die Energien der *Zustände* des Systems, noch nicht die Lage der Peaks im Spektrum. Bei der Absorption eines Mikrowellen- oder THz-Photons ändert sich der Zustand. Wir suchen also die Energien der *Übergänge* zwischen Zuständen, um die Lage der Peaks im Absorptionsspektrum zu beschreiben.

## Auswahlregeln bei Rotationsübergängen

Zwischen welchen Zuständen können unter welchen Umständen Übergänge durch Absorption (oder Emission) eines Photons stattfinden? Dies beschreiben die Auswahlregeln.

Zunächst muss die Rotationsbewegung überhaupt an das elektromagnetische Feld koppeln. Dies verlangt ein statisches, permanentes Dipolmoment des Moleküls. Klassisch hätte man so einen oszillierenden Dipol, und diese

<sup>1</sup> Der Unterschied zwischen Absorbanz und Extinktion ist, dass letztere auch Streuung beinhaltet, was für uns aber keine Rolle spielt.

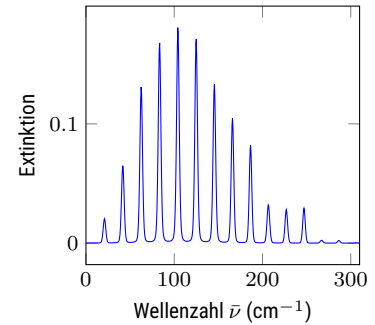


Abbildung 5.2: Das HCl-Spektrum aus Abbildung ?? als Extinktionsspektrum.



Bedingung bleibt auch in der Quantenmechanik erhalten. Damit sind homonukleare Moleküle (z.B.  $H_2$ ), symmetrische lineare Moleküle (z.B.  $CO_2$ ) und hoch-symmetrische Moleküle (z.B.  $CCl_4$ ) ausgeschlossen. Dieser Ausschluss kann, wie wir im folgenden Kapitel sehen werden, durch eine Schwingung des Moleküls wieder aufgehoben werden.

Wenn optische Rotationsübergänge im Prinzip möglich sind, dann muss noch die Drehimpuls-Erhaltung erfüllt sein. Die Summe des Drehimpulses von Molekül und Photon muss erhalten bleiben. Der Drehimpuls des Photons ist  $1\hbar$ . Bei der Absorption eines Photons muss sich also  $J$  erhöhen, bei der Emission erniedrigen.<sup>2</sup> Damit ergibt sich als Auswahlregel

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (5.6)$$

$M_J$  ist die Orientierungs-Quantenzahl zur Drehimpuls-Quantenzahl  $J$  des Moleküls, wie immer bei Drehimpuls-artigen Größen.

## Modellierung des Spektrums

Aus der Lage der Zustände  $E_{\text{rot}}(J)$  und der Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1$  erhalten wir die Energie (bzw. hier eigentlich Wellenzahl) der erlaubten Übergänge

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = \frac{1}{hc} [E_{\text{rot}}(J+1) - E_{\text{rot}}(J)] \quad (5.7)$$

$$= \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2\Theta} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \quad (5.8)$$

$$= 2 \frac{h}{8\pi^2 c \Theta} (J+1) = 2B(J+1) \quad (5.9)$$

wobei  $B = h/(8\pi^2 c \Theta)$  Rotationskonstante genannt wird. Die Linien sind im Spektrum also äquidistant, mit dem Abstand  $2B$  und auch die erste Linie ist gerade im Abstand  $2B$  vom Ursprung. Dies entspricht zumindest qualitativ dem in Abbildung ?? gezeigtem Spektrum. Aus dem Abstand der Linien lässt sich der Gleichgewichts-Bindungsabstand  $R_0$  bestimmen, wenn die Atom-Massen bekannt sind.

Im Spektrum sieht man weiterhin einen charakteristischen, nicht-monotonen Verlauf der Amplituden der Linien mit der Übergangsfrequenz. Zunächst wächst die Linien-Stärke (oder Amplitude) mit steigender Übergangsfrequenz, um dann wieder abzufallen. Die Ursache dafür sind zwei gegenläufige Effekte. Zum einen steigt der Entartungsgrad mit  $J$ , da ja  $M_J = 0, \pm 1, \dots, \pm J$ . Es gibt also  $2J + 1$  Zustände mit gleicher Quantenzahl  $J$ . Zum anderen fällt die Besetzung des Ausgangszustands mit steigendem  $J$ . Um überhaupt einen Übergang machen zu können muss ja der Ausgangszustand besetzt sein. Dies geschieht durch thermische Anregung und folgt einer Boltzmann-Verteilung. Die thermische Energie  $k_B T$  bei Raumtemperatur entspricht  $\bar{\nu}_{kT} \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ , liegt also im hier relevanten Energiebereich. Zusammen ergibt sich so für die Besetzung  $N_J$  von Zustand  $J$

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1) e^{-E(J)/k_B T} = (2J+1) e^{-BhcJ(J+1)/k_B T} \quad (5.10)$$

Die Besetzung beeinflusst wesentlich die Amplitude der Linien. Um sie wirklich zu berechnen, müsste man noch stimulierte Emission und das nicht konstante Matrixelement des Übergangsdipols berücksichtigen. Dies führt hier zu weit, ist aber in (Demtröder\_molekuelphysik) dargestellt.

<sup>2</sup> Glücklicherweise passt das mit der Änderung der Energie zusammen.

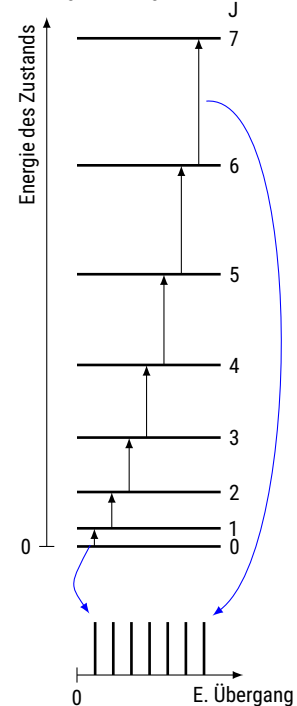


Abbildung 5.3: Skizze Zustände und Übergänge.

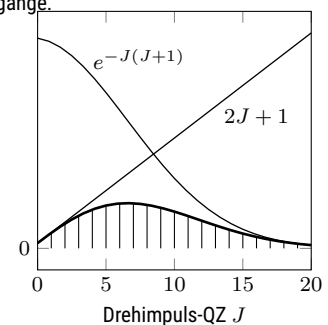


Abbildung 5.4: Verlauf von  $2J + 1$  und Boltzmann-Faktor mit  $J$ .

## Nicht-Starrer Rotator

Nun werden wir die Annahme des *starr*en Rotators fallen lassen. Die Atome sind in einem Bindungspotential gebunden, das sich harmonisch um die Gleichgewichtslage nähern lässt. Dies entspricht einer Federkonstanten  $k$  der Bindung. Wenn das Molekül rotiert, dann dehnt die Fliehkraft die Bindung. Damit nimmt der Abstand  $R$  zu, und so auch das Trägheitsmoment  $\Theta$ . Schließlich erwarten wir, dass so die Rotationskonstante  $B$  und die Abstände zwischen den Linien abnehmen.

Im Gleichgewicht kompensieren sich Fliehkraft und Federkraft, also

$$m R \omega^2 = k (R - R_0) \quad (5.11)$$

mit dem Ruhe-Abstand  $R_0$  und  $m$  hier als *reduziert* Masse. Wir stellen um und benutzen  $L = m R^2 \omega$

$$R - R_0 = \frac{L^2}{m k R^3} \quad (5.12)$$

Bei der Rotationsenergie müssen wir nun berücksichtigen, dass auch Energie in der Feder steckt. Zusammen ist das also

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2mR^2} + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 = \frac{L^2}{2mR^2} + \frac{L^4}{2m^2 k R^6} \quad (5.13)$$

Dies entwickeln wir jetzt in einer Taylor-Reihe nach der Änderung des Bindungsabstands, und brechen gleich nach dem ersten Korrekturterm ab

$$E_{\text{rot}} \approx E_{\text{rot}}|_{R_0} + \left. \frac{\partial E_{\text{rot}}}{\partial R} \right|_{R_0} (R - R_0) \quad (5.14)$$

$$= \frac{L^2}{2mR_0^2} - \frac{L^2}{m R_0^3} \frac{L^2}{m k R^3} + \frac{L^4}{2m^2 k R_0^6} \quad (5.15)$$

$$\approx \frac{L^2}{2mR_0^2} - \frac{L^4}{2m^2 k R_0^6} \quad (5.16)$$

Dabei haben wir die Annahme  $1/R^3 \approx 1/R_0^3$  gemacht.<sup>3</sup> Nun benutzen wir die Definition der Rotationskonstanten  $B = h/(8\pi^2 m c R_0^2)$  sowie  $L = \hbar \sqrt{J(J+1)}$  und erhalten alles zusammen

$$\frac{E_{\text{rot}}}{hc} = B J(J+1) - D J^2(J+1)^2 \quad (5.17)$$

Die Konstante vor dem Korrekturterm nennt sich Zentrifugal-Dehnungskonstante  $D$

$$D = \frac{2 h c B^2}{k R_0^2} \quad (5.18)$$

Sie ist klein ( $D/B \approx 10^{-4}$ ), aber messbar, insbesondere beim großem<sup>4</sup>  $J$ . Die Auswahlregeln bleiben durch die Dehnung der Bindungslänge unverändert, da sich die Form oder Symmetrie der Moleküle nicht ändert. Die Äquidistanz der Linien im Spektrum wird dadurch aufgehoben. Mit steigendem  $J$  rücken die Linien etwas näher zusammen.

## Mehratomige Moleküle

Im allgemeinen Fall der mehratomigen Moleküle können wir auf die klassische Kreiseltheorie zurückgreifen und die mit dem Korrespondenzprinzip in

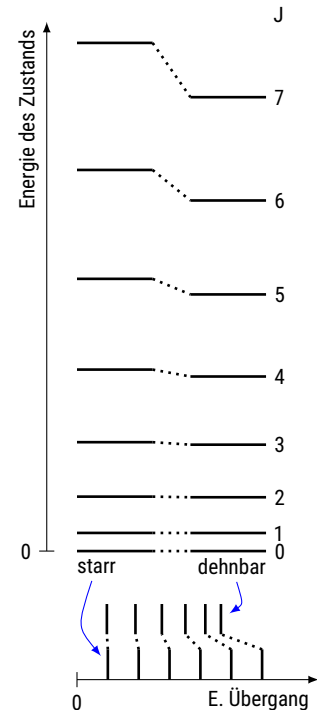


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Verschiebung der Linien mit steigendem  $J$  für eine hier übertrieben große Zentrifugal-Dehnungskonstante  $D$ .

<sup>3</sup> und damit auch  $1/R^6 \approx 1/R_0^6$

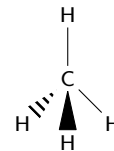
<sup>4</sup> Bei  $J = 100$  wären beide Terme gleich groß.

die Quantenmechanik übertragen<sup>5</sup>. Ein beliebig geformter Körper hat drei aufeinander senkrecht stehende Haupt-(Trägheits-)Achsen  $x, y, z$ . Die Rotation um jede dieser Achsen wird durch ein Trägheitsmoment  $\Theta_{x,y,z}$  beschrieben. Die kinetische Energie der Rotation ist dann

$$E_{\text{rot}} = \frac{L_x^2}{2\Theta_x} + \frac{L_y^2}{2\Theta_y} + \frac{L_z^2}{2\Theta_z} \quad (5.19)$$

Die verschiedenen Varianten des Kreisel unterscheiden sich nun darin, ob ggf. manche der  $\Theta_i$  identisch sind.

**Sphärischer Kreisel** Alle drei Trägheitsmomente sind identisch und das Molekül benimmt sich wie das oben beschriebene zweiatomige Molekül. Beispiele sind  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  und  $\text{SF}_6$ .



**Symmetrischer Kreisel** Zwei Trägheitsmomente sind identisch ( $\Theta_y = \Theta_z$ ), das dritte Moment  $\Theta_x$  davon verschieden. Ein Kinderkreisel ist solch ein Fall. Falls  $\Theta_x < \Theta_{y,z}$  spricht man von einem gestreckten, prolaten oder zigarrenförmigen Kreisel. Im anderen Fall von abgeplattet, oblat oder diskusförmig. Die Rotationsenergie ist

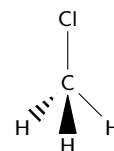
$$E_{\text{rot}} = \frac{L_y^2 + L_z^2}{2\Theta_y} + \frac{L_x^2}{2\Theta_x} = \frac{L^2}{2\Theta_y} + \left( \frac{1}{2\Theta_x} - \frac{1}{2\Theta_y} \right) L_x^2 \quad (5.20)$$

Beim Übergang in die Quantenmechanik gibt es also die übliche Drehimpuls-Quantenzahl  $J$  mit  $L^2 = \hbar^2 J(J+1)$  und eine Quantenzahl  $K$  für die  $x$ -Komponente des Drehimpulses, also  $L_x = \hbar K$  mit  $K = 0, \pm 1, \dots \pm J$ . Im Unterschied zu  $M_J$  ist  $K$  die Projektion auf eine Molekülachse, nicht auf eine äußere Vorzugsrichtung. Damit wird

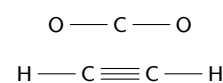
$$\frac{E_{\text{rot}}}{hc} = BJ(J+1) + CK^2 \quad (5.21)$$

wobei  $\Theta_{y,z}$  die Rolle von  $\Theta$  in unserer früheren Definition von  $B$  übernimmt.  $C$  ist analog, nur geht  $1/\Theta$  in  $1/\Theta_x - 1/\Theta_y$  über.

Die Auswahlregeln für optische Übergänge sind weiterhin  $\Delta J = \pm 1$  und  $\Delta K = 0$ . Die Rotation um die  $x$ -Achse (die Symmetrieachse des Kinderkreisel) ist nicht mit einem rotierenden Dipolmoment verbunden und koppelt so nicht ans Lichtfeld. Die spektrale Lage der Übergangslinien ändert sich so also nicht gegenüber dem zweiatomigen Molekül, da sich  $C$  heraus kürzt. Erst wenn man die einen nicht-starren symmetrischen Kreisel betrachtet, dann hat  $C$  einen Einfluss auf die Lage der Linien. Beispiele sind  $\text{C}_6\text{H}_6$  (oblat) und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (prolat).



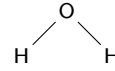
**Linearer Kreisel** Alle Atome sind auf einer Achse angeordnet und als Punktmassen angenommen. Rotation um diese Achse hat dann das Trägheitsmoment  $\Theta_z = 0$ . Damit ist auch dieser Kreisel in seinen Eigenschaften analog zum zweiatomigen Molekül. Beispiele sind  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  und natürlich alle zweiatomigen Moleküle.



**Asymmetrischer Kreisel** Alle drei Trägheitsmomente sind verschieden. Beispiele sind  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_2\text{OH}$ . In der Quantenmechanik ist allerdings nur

<sup>5</sup> Eine ausführliche Darstellung findet sich in Kapitel 11.2 von **Haken\_wolf\_II** und in Kapitel 6.2 von **Demtröder\_molekuelphysik**

der Gesamt-Drehimpuls  $L$  und *eine* seiner Komponenten quantisiert. Hier benötigt man alle drei Drehimpuls-Komponenten. Das macht die Rechnung aufwändig. Vom Ergebnis her kann man sich die Lage der Energieniveaus als kontinuierlichen Übergang zwischen dem prolaten und oblaten Kreisel vorstellen, je nachdem, ob das Trägheitsmoment  $\Theta_y$  näher an  $\Theta_x$  oder  $\Theta_z$  liegt, wenn die  $\Theta_i$  der Größe nach sortiert sind.



# Kapitel 6

## Schwingungsspektroskopie im Infraroten

Markus Lippitz

1. Dezember 2020

### Ziele

- Sie können Vibrationsspektren von Molekülen in der Gasphase wie das untenstehende von HCN erklären und daraus Eigenschaften des Moleküls wie die Federkonstante der Bindung oder die Molekülform bestimmen.

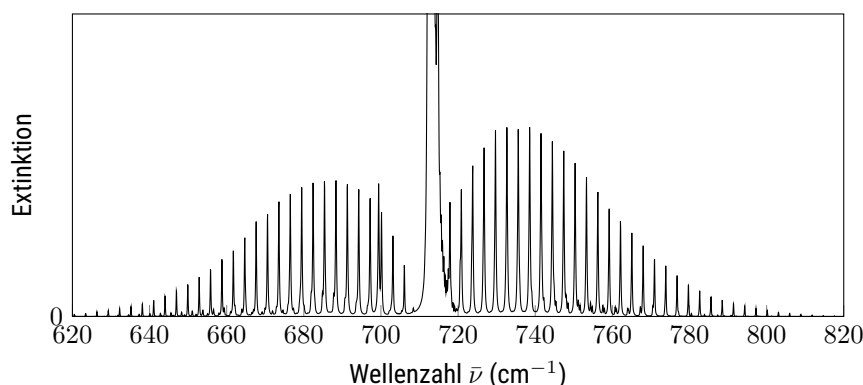


Abbildung 6.1: Infrarot-Absorptionsspektrum von HCN Gas (**Maki\_1995\_HCN** via [hitran.org](http://hitran.org)).

### Wie misst man das ?

Das Bindungspotential eines Moleküls kann in der Nähe des Minimums, also um den Gleichgewichts-Bindungsabstand  $R_0$  herum, harmonisch genähert werden. Wie wir in Kapitel ?? schon abgeschätzt hatten hat die Federkonstante dieses harmonischen Potentials einen Wert von etwas  $k \approx 200 \text{ N/m}$ . Damit ergibt sich eine Eigenfrequenz des harmonischen Oszillators von  $\omega = \sqrt{k/m}$  die einer optischen Wellenlänge von etwa  $\lambda \approx 5 \mu\text{m}$  oder einer Wellenzahl  $\bar{\nu} \approx 2000 \text{ cm}^{-1}$  entspricht.

Absorptionsspektren in diesen (Nah-)Infraroten Wellenlängenbereich misst man beispielsweise durch Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR). Als Lichtquelle wird oft ein breitbandiger Infrarotstrahler benutzt, der aus einem Silizium-Carbid-Stab (Globar) besteht, durch den ein Strom fließt und so heizt. Das durch die Probe transmittierte Licht wird durch



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

ein Michelson-Interferometer geleitet und mit einem infrarot- also Wärmeempfindlichen Detektor (Bolometer) gemessen. Dieser Detektor selbst kann nur die Gesamt-Intensität messen. Das Michelson-Interferometer wirkt aber als spektraler Filter mit einer sinusförmigen Transmission. Die Periode der spektralen Modulation wird über den Armlängen-Unterschied eingestellt und kontinuierlich variiert. Aus der Fourier-Transformation der gemessenen Intensität als Funktion des Armlängen-Unterschieds erhält man das Spektrum des Infrarot-Lichts, also Intensität als Funktion der Wellenlänge.

## Born-Oppenheimer-Näherung

In der Schwingungsspektroskopie beobachtet man, dass sich im Molekül der Kern-Kern-Abstand periodisch ändert, aber nicht durch irgendeine Art zeitaufgelöste Messung, sondern durch den Einfluss dieser Bewegung auf das Absorptionsspektrum. Das ist aber zunächst durch die Elektronen bestimmt, nicht die Kerne. Wir müssen in diesem Kapitel also sehr genau die Kerne und die Elektronen einerseits separieren und andererseits in ihrer Wechselwirkung betrachten. Dazu starten wir noch einmal mit der Born-Oppenheimer-Näherung, nun etwas formalisierter.

Das Molekül habe  $N$  Elektronen der Masse  $m$  am Ort  $\mathbf{r}_i$  und  $K$  Kerne der Masse  $M_k$  am Ort  $\mathbf{R}_k$ . Die Vektoren  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{R}$  (ohne Index) fassen alle Koordinaten aller Elektronen bzw. Kerne zusammen, haben also eine sehr hohe Dimension, vereinfachen aber die Schreibweise. Die Schrödinger-Gleichung ist dann

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad \text{mit} \quad \hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_k + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (6.1)$$

Die Operatoren  $\hat{T}_{e,k}$  liefern die kinetische Energie und  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  alle Coulomb-Potentiale, der Elektronen und Kerne untereinander und miteinander.

Falls die Kerne ruhen, also  $\mathbf{R} = \text{const.}$ , dann ist  $\hat{T}_k = 0$ . Wir betrachten jetzt die Bewegung der Kerne als Störung auf den Fall der ruhenden Kerne, also

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = (\hat{T}_e + V) + \hat{T}_k \quad (6.2)$$

Im ungestörten Fall lösen wir die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_0 \Phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n^{(0)}(\mathbf{R}) \Phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (6.3)$$

In dieser Schreibweise ist  $\mathbf{R}$  nur ein Parameter, der die stillstehende Kern-Positionen beschreibt. Weder differenzieren noch integrieren wir nach  $\mathbf{R}$ . Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung werden durch Quantenzahlen beschrieben, die hier alle in  $n$  zusammengefasst sind. Die Eigenfunktionen  $\Phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  bilden ein vollständiges Orthonormalsystem, also können wir die eigentlich gesuchten  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  nach diesen entwickeln

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \Phi_m^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (6.4)$$

Die Koeffizienten  $\chi_m(\mathbf{R})$  sind die Kernwellenfunktionen. Zunächst setzen wir aber diesen Ansatz in die vollständige Schrödinger-Gleichung ein und erhalten nach kurzer Rechnung<sup>1</sup>

<sup>1</sup> siehe beispielsweise Kap. 2.1.2 in  
Demtröder\_molekuelphysik

$$\hat{H}' \chi_n(\mathbf{R}) + \sum_m c_{nm} \chi_m(\mathbf{R}) = \left( E - E_n^{(0)}(\mathbf{R}) \right) \chi_n(\mathbf{R}) \quad (6.5)$$

Die Kopplung der Kern-Wellenfunktionen  $\chi_i(\mathbf{R})$  ( $i = m, n$ ) untereinander wird durch die Koeffizienten  $c_{nm}$  beschrieben. Diese hängen von den Elektronenwellenfunktionen  $\Phi_i^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  ab. Die genaue Form von  $c_{nm}$  wird hier nicht benötigt. Die beiden Gleichungen ?? und ?? bilden also ein gekoppeltes Gleichungssystem.

Die Born-Oppenheimer-Näherung entkoppelt dieses Gleichungssystem, in sie die Annahme macht

$$c_{nm} = 0 \quad (6.6)$$

Damit bleibt Gleichung ?? unverändert und Gl. ?? vereinfacht sich:

$$\left( \hat{T}_e + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \Phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n^{(0)}(\mathbf{R}) \Phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (6.7)$$

$$\left( \hat{T}_k + E_n^{(0)}(\mathbf{R}) \right) \chi_n(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}) \quad (6.8)$$

Dabei ist in Gl. ?? die Kernposition  $\mathbf{R}$  nur als Parameter zu verstehen, in Gl. ?? aber als Variable. Der Energie-Eigenwert der elektronischen Gleichung ?? bildet das Potential für die Kernbewegung in Gleichung ??, da er ja von der Position der Kerne abhängt. Die Elektronen wiederum bewegen sich in ihrem eigenen Coulomb-Potential und in dem der stillstehenden Kerne, beides in  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  zusammengefasst.

## Kernwellenfunktionen für zweiatomige Moleküle

Wenn das Molekül nur aus zwei Atomen besteht, dann vereinfacht sich die Schrödinger-Gleichung für die Kernwellenfunktionen in der Born-Oppenheimer-Näherung beträchtlich. Wir starten von Gleichung ?? und gehen in das Schwerpunktsystem der beiden Kerne. In die kinetische Energie  $\hat{T}_k$  geht dann nur noch die reduzierte Masse und die Relativbewegung der Kerne ein, also ist  $\mathbf{R}$  nur noch ein gewöhnlicher dreidimensionaler Vektor. Im Potential  $E_n^{(0)}(\mathbf{R})$ , das durch die Elektronen gebildet wird, geht sogar nur noch der Abstand der Kerne, also  $R = |\mathbf{R}|$  ein, da die Orientierung der Kern-Kern-Achse für die Elektronen unwichtig ist.

Alles zusammen ist dies also die Bewegung eines einzelnen Teilchens in einem sphärischen Potential, und damit formal äquivalent zum Wasserstoff-Atom, wenn auch mit einer anderen Potentialform. Analog zum Wasserstoff-Atom schreiben wir die Wellenfunktion  $\chi$  als

$$\chi(R, \theta, \phi) = \frac{U(R)}{R} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (6.9)$$

Die Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  geben die Winkelverteilung der Kernwellenfunktion an, die aus der im letzten Kapitel behandelten Rotation des Moleküls stammt. Wenn man dies alles in die Schrödinger-Gleichung für die Kernwellenfunktion einsetzt, vereinfacht sich diese zu

$$\frac{d^2}{dR^2} U(R) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E - E_n^{(0)}(R) - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \right) U(R) = 0 \quad (6.10)$$

Der letzte Term in der Klammer ist die Rotationsenergie der Kerne bei Drehimpuls-Quantenzahl  $J$  und reduzierter Masse  $\mu$ . Die Form des Bindungspotentials  $E_n^{(0)}(R)$  bestimmt also  $U(R)$  und damit die Kernwellenfunktion  $\chi$ .

## Harmonische Näherung des Bindungspotentials

In der Nähe des Minimums, rund um den Gleichgewichtsabstand  $R_0$  lässt sich das Bindungspotential sicherlich als harmonisches Potential nähern. Wir machen also die Annahme<sup>2</sup>

$$E_n^{(0)}(R) = \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 = \frac{1}{2} k r^2 \quad (6.11)$$

mit der Federkonstanten  $k = \mu \omega_0^2$  und der Auslenkung  $r$  aus dem Gleichgewicht. Weiterhin nehmen wir zunächst einmal an, dass das Molekül nicht rotiert, also  $J = 0$ . Damit wird Gl.?? zu

$$\frac{d^2}{d\xi^2} U(\xi) + \left( \frac{2E}{\hbar\omega_0} - \xi^2 \right) U(\xi) = 0 \quad \text{mit} \quad \xi = r \sqrt{\frac{\mu\omega_0}{\hbar}} \quad (6.12)$$

Diese Differentialgleichung wird gelöst durch die Schwingungs-Wellenfunktion des eindimensionalen harmonischen Oszillators

$$\Psi_{\text{vib}} = U(\xi) = \left( \frac{\mu\omega_0}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} H_\nu(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (6.13)$$

mit den Hermite'schen Polynomen  $H_\nu(\xi)$ . Die Energie-Eigenwerten sind

$$E_\nu = \hbar\omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit} \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (6.14)$$

und  $\omega_0 = \sqrt{k/\mu}$ . Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wellenfunktionen  $\Psi_{\text{vib}}(r)$  fällt exponentiell wie  $e^{-r^2}$  ab, falls  $r \gg \sqrt{\hbar/\mu\omega_0}$ . Die Hermite'schen Polynome  $H_\nu(\xi)$  haben  $\nu$  Nullstellen. Dem Korrespondenzprinzip gehorchend ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Umkehrpunkten des Oszillators besonders hoch, da dort klassisch ja die Geschwindigkeit Null ist.

<sup>2</sup> immer noch im zweiatomigen Molekül

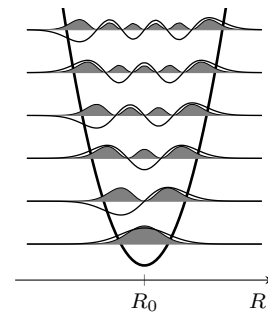


Abbildung 6.2: Die Eigenfunktionen des quantenmechanischen harmonischen Oszillators für  $\nu = 0 \dots 5$  (dünne Linie) und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit (gefüllte Kurven). Die Position in y-Richtung entspricht der Eigen-Energie des Zustands auf der Skala des parabelförmigen Bindungspotentials im Hintergrund.

## Auswahlregeln für reine Schwingungsübergänge

Lässt sich die Schwingung eines Moleküls (eigentlich der Kerne entlang der Bindungsachse) durch die Absorption eines Photons anregen? Oder andersherum: hinterlassen die Schwingungs-Energie-Eigenwerte  $E_\nu$  von oben einen beobachtbaren Effekt? Hier wollen wir uns darauf beschränken, *nur* die Schwingung anzuregen. Weiter unten werden wir Kombinationen mit anderen Anregungen (Rotation, Elektronisch) diskutieren.

Um diese Fragen zu beantworten hilft Fermis Goldene Regel zur Übergangsrate  $\Gamma_{i \rightarrow f}$  vom Zustand  $|i\rangle$  in den Zustand  $|f\rangle$ :

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}' | i \rangle|^2 \rho(E_{\text{final}}) \quad (6.15)$$

wobei  $\hat{H}'$  den Stör-Operator beschreibt, der erst den Übergang verursacht, und  $\rho(E_{\text{final}})$  die Dichte der Zustände, die erreicht werden können. Für optische Übergänge ist der Stör-Operator der Dipol-Operator, also

$$\hat{H}' = \hat{\mu} \cdot \mathbf{E} \quad (6.16)$$

wobei hier  $\mathbf{E}$  das elektromagnetische Feld am Ort des Moleküls beschreibt. Das Übergangsdipolmoment  $\mathbf{D}_{fi}$  ist dann

$$\mathbf{D}_{fi} = \langle f | \hat{\mu} | i \rangle \quad (6.17)$$



und die Auswahlregeln beantworten die Frage, unter welchen Umständen dieser Term nicht Null ist und somit  $\Gamma_{i \rightarrow f}$  nicht Null ist. Die absolute Größe interessiert uns hier also nicht so sehr.

In der vollständigsten Form bestehen die Wellenfunktionen aus dem elektronischen Anteil  $\Phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , dem Kern-Rotations-Anteil  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  und dem radialen Kern-Anteil  $\Psi_{vib}$ . Da wir nur an reinen Schwingungs-Anregungen interessiert sind, reicht es hier aus, diesen letzten Anteil zu betrachten. Genau so besteht der Dipol-Operator eigentlich aus der Summe über alle Ladungen mal deren Ortsvektor. Auch dies vereinfacht sich zu dem Radialanteil der Kernladungen  $d_k(R)$ . Weiterhin nähern wir den Operator in einer Taylor-Reihe um  $R \approx R_0$  und behalten nur das erste Glied. Die vollständige Rechnung findet sich in Kapitel 4.2 von **Demtröder\_molekuelphysik**. Dabei verschwindet auch das nullte Glied der Taylor-Reihe, das das statische Dipolmoment beschreibt. Man findet schließlich, dass das Übergangsmatrixelement gegeben ist durch

$$D_{fi}^{vib} \propto \left. \frac{\partial d_k}{\partial R} \right|_{R_0} \int (\Psi_{vib}^*(R))_f R (\Psi_{vib}(R))_i dR \quad (6.18)$$

Reine Schwingungsübergänge sind also nur dann erlaubt, wenn sich das permanente Dipolmoment mit dem Kern-Kern-Abstand ändert. Solche Moleküle werden infrarotaktiv genannt. Dann darf auch das Integral nicht verschwinden. Aufgrund einer Eigenschaft der Hermite'schen Polynome ist das nur dann der Fall, wenn sich die Quantenzahl  $\nu$  zwischen den beiden Zuständen nur um eins unterscheidet, also

$$\Delta\nu = \pm 1 \quad (6.19)$$

Reine Schwingungsübergänge sind also nur zwischen benachbarten Zuständen möglich, und das auch nur für manche Moleküle, bei denen sich das Dipolmoment mit dem Kern-Kern-Abstand ändert. NO ist also infrarotaktiv,  $H_2$  nicht. Da im harmonischen Oszillator die Zustände äquidistant sind, bestehen reine Schwingungsspektren in diesem Fall aus einer einzigen Linie bei

$$\bar{\nu}_{vib} = \frac{\hbar\omega_0}{hc} = \frac{\sqrt{k/\mu}}{2\pi c} \quad (6.20)$$

Das am Anfang des Kapitels gezeigte Spektrum ist deutlich komplexer. Unsere Annahme, dass sich allein die Schwingungs-Quantenzahl  $\nu$  ändert, ist also (zu) weitreichend. Es wird sich zeigen, dass der scharfe Peak bei  $\bar{\nu} = 715 \text{ cm}^{-1}$  ein reiner Schwingungsübergang ist.

## Anharmonisches Bindungspotential

Die harmonische Parabel ist nur eine erste Näherung für das Bindungspotential. Man kann verschiedene, besser zutreffende analytische Potentiale aufstellen. Oft wird das *Morse-Potential* verwendet, weil auch mit ihm die Schrödinger-Gleichung exakt lösbar ist. Das Potential habe die Form

$$V(R) = D_e \left( 1 - e^{-a(R-R_0)} \right)^2 \approx D_e a^2 (R - R_0)^2 + \dots \quad (6.21)$$

Dabei ist  $D_e$  die Dissoziationsenergie des Moleküls, also die Tiefe des Minimums unter der Energie bei  $R \rightarrow \infty$ . In der harmonischen Näherung

des Morse-Potentials entspricht  $k = 2D_e a^2$  der Federkonstanten bzw.  $\omega_0 = a\sqrt{2D_e/\mu}$  der Eigenfrequenz. Als Energie-Eigenwerte erhält man

$$E_\nu = \hbar\omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{4D_e} \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (6.22)$$

$$= \hbar\omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \hbar\omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (6.23)$$

mit der Anharmonizitätskonstanten  $\chi_e = \hbar\omega_0/4D_e$ . Die Zustände sind also nicht mehr äquidistant. Die Abstände zwischen benachbarten Zuständen nehmen mit steigender Quantenzahl  $\nu$  ab. Die Auswahlregeln werden auch aufgeweicht, und Übergänge mit

$$\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (6.24)$$

werden erlaubt, wenn auch sie mit steigendem  $|\Delta\nu|$  schnell schwächer werden. Der spektroskopisch sichtbare Effekt des anharmonischen Bindungspotentials sind also die Obertöne, also Linien bei in etwa ganzzahligen Vielfachen der harmonischen Linie. Die Aufspaltung der harmonischen Linie selbst ist deutlich schwieriger zu beobachten. Für CO beispielsweise liegt der Grundton bei  $\bar{\nu}_1 = 2142 \text{ cm}^{-1}$  und der erste Oberton bei  $\bar{\nu}_2 = 4269 \text{ cm}^{-1}$ , aber  $2\bar{\nu}_1 = 4284 \text{ cm}^{-1}$ .

Das anharmonische Bindungspotential erklärt auch die Expansion von Festkörpern – eigentlich ein Thema für den dritten Abschnitt der Vorlesung. Der Schwerpunkt der Aufenthalts-Wahrscheinlichkeit der Schwingungs-Wellenfunktionen verschiebt sich mit steigender Quantenzahl im anharmonischen Oszillator zu größeren Bindungsabständen. Im harmonischen Oszillator bleibt er immer beim Gleichgewichtsabstand. Mit höherer Temperatur werden also immer höhere Schwingungszustände besetzt und so dehnt sich Materie aus.

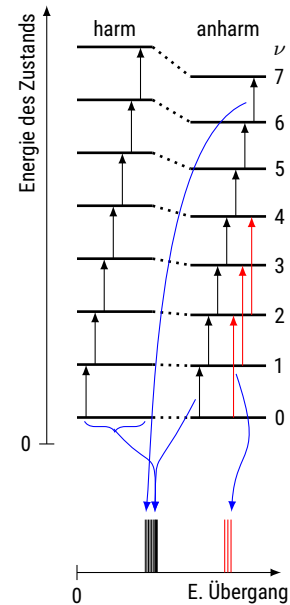


Abbildung 6.3: Zustände und Übergänge im harmonischen und anharmonischen Oszillator.

## Rotation und Schwingung gleichzeitig

Nun soll auch die Rotation des Moleküls erlaubt sein. Zunächst gehen wir davon aus, dass diese beiden Bewegungen sich nicht gegenseitig beeinflussen, also nicht gekoppelt sind. Die Energie-Eigenwerte sind dann gerade die Summe der Zustandsenergien aus Rotation und Schwingung<sup>3</sup>

$$E(\nu, J) = E_{\text{vib}}(\nu) + E_{\text{rot}}(J) = \hbar\omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + hcBJ(J+1) \quad (6.25)$$

mit der Rotations-Quantenzahl  $J$  und der Vibrations-Quantenzahl  $\nu$ . Der energetische Abstand der Vibrationszustände ist mit etwa  $1000 \text{ cm}^{-1}$  größer als der der Rotationszustände mit etwa  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Man kann sich also vorstellen, dass nun jeder Schwingungszustand mit einer Sequenz von Rotationszuständen dekoriert ist.

Die Auswahlregeln sind zunächst dieselben wie wir sie bereits für die beiden Prozesse separat diskutiert hatten. Hinzu kommt die Möglichkeit, dass nichts passiert, also sich nur die andere Quantenzahl verändert. Damit haben wir

$$\Delta\nu = 0, \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (6.26)$$

aber nicht alle Kombinationen sind möglich oder interessant.

<sup>3</sup> Wir nehmen hier einen harmonischen Oszillator und einen starren Rotator an!

Nichts passiert Der Fall  $\Delta\nu = \Delta J = 0$  ist langweilig.

Reine Rotationsübergänge Falls  $\Delta\nu = 0$  ändert sich nur der Rotationszustand. Dies ist die Situation, die wir im letzten Kapitel besprochen haben, und führt zu Linien in einem anderen Spektralbereich, bei etwa  $\bar{\nu} \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ .

Reine Schwingungsübergänge Am Anfang dieses Kapitels haben wir den harmonischen Oszillator betrachtet unter der Annahme  $J = 0$ . Dies schließt  $\Delta J = 0$  mit ein. Bei einem von Null verschiedenen  $J$  muss sich dieses aber bei einem Schwingungsübergang ändern, zumindest für ein zweiatomiges Molekül. Eine höhere Schwingungsanregung ändert den mittleren Kern-Kern-Abstand und somit das Trägheitsmoment. Die Drehimpulserhaltung verlangt dann, dass sich die Rotationsquantenzahl  $J$  ändert.  $\Delta J = 0$  ist also verboten für einfache, zu symmetrische Moleküle, andernfalls erlaubt. Wenn diese Übergänge erlaubt sind, dann führen sie zu einer einzigen Linie im Spektrum bei  $\bar{\nu}_0 = (\hbar\omega_0)/(hc)$ , analog dem reinen Schwingungsspektrum. Diese wird 'Q-Zweig' genannt.

P-Zweig Falls  $\Delta J = -1$  ist, und  $\Delta\nu = +1$  (in Absorption eines IR Photons) oder  $-1$  (in Emission eines IR Photons), dann führen diese Übergänge zum sogenannten P-Zweig. Die Linienpositionen sind

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{1}{hc} (E(\nu + 1, J - 1) - E(\nu, J)) = \frac{\hbar\omega_0}{hc} - 2BJ \quad (6.27)$$

Wir erhalten also eine äquidistante Schar von Linien, völlig analog dem reinen Rotationsspektrum, insbesondere auch im dort besprochenen Verlauf der Amplituden. Der einzige Unterschied ist das negative Vorzeichen. Die Linienschar ist also gespiegelt gegenüber dem THz-Spektrum und beginnt an der reinen Schwingungslinie  $\bar{\nu}_0$ .

R-Zweig Analog zum P-Zweig, nur mit  $\Delta J = +1$  nur mit den Linienpositionen

$$\frac{\Delta E}{hc} = \bar{\nu}_0 + 2B(J + 1) \quad (6.28)$$

also in der gleichen Orientierung wie das THz-Spektrum und bei  $\bar{\nu}_0$  beginnend.

Mit diesen Überlegungen können wir das am Anfang des Kapitels gezeigte Spektrum zumindest qualitativ erklären.

## Rotations-Schwingungs-Kopplung

Bei der Diskussion des Q-Zweigs oben hatten wir ja schon den Fall, dass Rotation und Schwingung nicht unabhängig voneinander sind. Nur wenn diese koppeln kann der Q-Zweig erlaubt sein. Hier soll dies nun etwas detaillierter besprochen werden, und auch warum dies ein Q-Zweig und keine Q-Linie ist.

Im Molekül geschehen Rotation und Schwingung gleichzeitig, aber auf etwa um den Faktor 10 bis 100 verschiedenen Zeitskalen. Während einer Schwingungsperiode dreht sich das Molekül sehr oft. Das heißt aber auch, dass die Bindungslänge für die Rotation nicht konstant ist, sondern sich permanent ändert. Gleichzeitig sind aber Gesamtenergie und Drehimpuls erhalten.

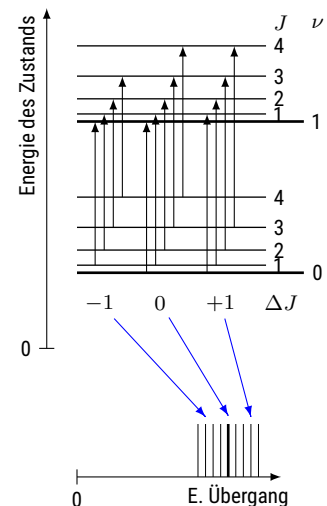


Abbildung 6.4: Rotations-Vibrations-Übergänge liefert die P, Q, R-Zweige im Spektrum.

Es muss also zu einem permanenten Austausch von Energie zwischen Rotation, Schwingung und Bindungspotential kommen. Was wir früher und auch weiterhin 'Rotationsenergie' nennen ist das zeitliche Mittel dieser Energie.

Um Gleichung ?? zu verbessern, nehmen wir jetzt sowohl die Anharmonizität des Potentials als auch die Zentrifugaldehnung des Rotators mit in Betracht. Die Kopplung zwischen Rotation und Schwingung erfolgt dann über Rotationskonstanten, die von der Schwingungsquantenzahl  $\nu$  abhängen

$$E(\nu, J) = \hbar\omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \hbar\omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + hc B(\nu) J(J+1) - hc D(\nu) J^2(J+1)^2 \quad (6.29)$$

mit

$$B(\nu) = B_0 - \alpha \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{und} \quad D(\nu) = D_0 + \beta \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad (6.30)$$

Die (positiven) Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  beschreiben die Rotations-Schwingungskopplung. Das Vorzeichen vor  $\alpha$  ergibt sich aus der  $\nu$ -Abhängigkeit des mittleren Bindungsabstands  $R$ : dieser steigt mit  $\nu$ , wodurch das gemittelte  $1/R^2$  und somit auch die gemittelte Rotationskonstante  $B$  fällt, also  $\alpha$  mit negativem Vorzeichen eingeht. Das Vorzeichen vor  $\beta$  ist positiv, weil das anharmonische Bindungspotential mit  $\nu$  weicher (also flacher) wird und so die Zentrifugalkraft einen größeren Einfluss auf die Rotation hat.

Alles zusammen rücken so die Linien im P-Zweig auseinander mit steigendem  $J$ , im R-Zweig rücken sie näher zusammen. Der Q-Zweig wird jetzt wirklich ein Zweig, da das anharmonische Potential ja nicht mehr äquidistante Zustände hat,  $\Delta\nu = 1$  also mehrerer, aber eng benachbarte Linien liefert. Diese sind in der Abbildung am Anfang des Kapitels nicht aufgelöst.

## Mehratomige Moleküle

Wenn ein Molekül aus mehr als zwei Atomen besteht, dann gibt es viele verschiedene, komplexe Muster der Auslenkung der einzelnen Atome aus ihrer Gleichgewichtsposition. Es gibt also mehr als eine Schwingungsmoden in solchen Molekülen.

Die Anzahl der Schwingungsmoden lässt sich aus der Summe der Freiheitsgrade berechnen. Bei  $N$  Atomen im Molekül hat jedes Atom 3 Translations-Freiheitsgrade<sup>4</sup>. Diese insgesamt  $3N$  Freiheitsgrade müssen auch im Molekül existieren. Sie lassen sich aufteilen in

- Schwerpunktbewegung: 3 Freiheitsgrade
- Rotation des Moleküls: 2 Freiheitsgrade, falls lineares Molekül, sonst 3 Freiheitsgrade
- Schwingung: der ganze Rest, also  $3N - 5$  für ein lineares Molekül bzw.  $3N - 6$  für alle anderen Moleküle.

Ein zweiatomiges Molekül wie beispielsweise  $H_2$  muss linear sein, hat also nur einen Schwingungs-Freiheitsgrad. Ein dreiatomiges Molekül kann linear sein, wie  $CO_2$  und hat dann 4 Schwingungs-Freiheitsgrade, oder es ist nicht gerade, wie  $H_2O$ , und hat dann nur 3 Schwingungs-Freiheitsgrade.

<sup>4</sup> Atome sind hier punktförmig, können also nicht rotieren und haben daher keine Rotationsfreiheitsgrade

Naphthalin beispielsweise besteht aus  $N = 18$  Atomen und hat damit 48 Schwingungs-Freiheitsgrade. Das Konzept der Normalmoden aus der Mechanik erlaubt hier den Überblick zu behalten.

## Normalmoden

Wie handhabt man ein System aus  $N$  Massen, die alle durch mehr oder weniger harmonische Potentiale miteinander verbunden sind? Dies ist ein Problem der klassischen Mechanik und führt zu den Normalmoden.<sup>5</sup>

<sup>5</sup> siehe beispielsweise Kapitel 6.3 in **Demtröder\_molekuelphysik**

Wir benutzen Masse-gewichtete generalisierte Koordinaten  $q_i = \sqrt{m_i} \Delta \tilde{q}_i$ , wobei der Index  $i$  über alle Atome und alle Raumrichtungen läuft, also von 1 bis  $3N$ .  $m_i$  ist die Masse des zugehörigen Atoms und  $\Delta \tilde{q}_i$  die Auslenkung aus der Gleichgewichtsposition. Damit wird die kinetische Energie  $T$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (6.31)$$

Für das Potential setzen wir eine Taylor-Reihe nach  $q_i$  an. Wir legen den Nullpunkt der Energieskala auf das Minimum des Potentials. Damit verschwinden die ersten beiden Terme der Taylor-Reihe und wir behalten nur den nächsten

$$V \approx \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{3N} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_k} q_i q_k = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{3N} b_{ik} q_i q_k \quad (6.32)$$

Damit können wir die Lagrange-Funktion  $L = T - V$  bilden und erhalten in diesem Formalismus die Bewegungsgleichungen

$$\ddot{q}_i + \sum_{k=1}^{3N} b_{ik} q_k = 0 \quad \text{für } i = 1 \dots 3N \quad (6.33)$$

oder als Matrix mit  $\tilde{\mathbf{B}} = (b_{ik})$  und  $\mathbf{q} = (q_i)$

$$\ddot{\mathbf{q}} + \tilde{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{q} = 0 \quad (6.34)$$

Dies ist ein System aus  $3N$  gekoppelten Differentialgleichungen. Um sie zu entkoppeln diagonalisieren wir  $\tilde{\mathbf{B}}$ , suchen also  $3N$  Eigenvektoren  $\mathbf{q}_n^0$  und (potentiell entartete) Eigenwerte  $\lambda_n$  so dass

$$\tilde{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{q}_n^0 = \lambda_n \mathbf{q}_n^0 \quad \text{und damit} \quad \mathbf{q}_n(t) = \mathbf{q}_n^0 e^{i t \sqrt{\lambda_n}} \quad (6.35)$$

Die Eigenvektoren  $\mathbf{q}_n^0$  nennt man Normalmoden. Sie beschreiben also die gleichzeitige Bewegung aller Kerne in alle Raumrichtungen bei der Normalmode  $n$  mit der Frequenz<sup>6</sup>  $\omega_n = \sqrt{\lambda_n}$ . Da die  $b_{ik}$  reelwertig sind, schwingen in der Normalmode alle Atome in Phase, machen also gleichzeitig den Nulldurchgang, und natürlich mit der gleichen Frequenz. In der Basis der Normalmoden vereinfacht sich das Potential: es hat nur noch quadratische Formen der Art  $\frac{1}{2} k q_i^2$  aber keine bi-linearen der Art  $\frac{1}{2} k q_i q_k$ , sonst wäre  $\tilde{\mathbf{B}}$  ja nicht diagonalisiert.

<sup>6</sup> Manche  $\lambda_n$  müssen Null sein, da es ja nur  $3N - 5$  (oder 6) Normalmoden geben kann.

Die Normalmoden  $\mathbf{q}_n^0$  sind komplexe Muster der Bewegung aller Atome. Man stellt diese grafisch dar, kann sie aber nicht als Achse in einem Diagramm verwenden. Dazu reduziert man weiter auf die Normalkoordinate

$$Q_n(t) = |\mathbf{q}_n(t)| \quad (6.36)$$

also die masse-gewichtete Auslenkung aller Atome. Dieses  $Q$  übernimmt in mehratomigen Molekülen die Rolle von  $R$  im zweiatomigen Molekül. Die Energie einer Elementar-Anregung ist weiterhin

$$E = \hbar\omega_n = \hbar\sqrt{\lambda_n} \quad (6.37)$$

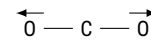
Höhere Anregungen haben dann entsprechende Vielfache dieser Energie, und entsprechende Vielfache der Auslenkung  $q_n^0$ .

## Beispiele

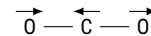
Wie kommt man an die Normalmoden? Das Aufstellen und Diagonalisieren der Matrix  $\tilde{B}$  ist sicherlich unpraktikabel. Einen systematischen Weg bietet die Betrachtung der Symmetrie der Moleküle, die sich in der Symmetrie der Normalmoden widerspiegeln muss. Dies geschieht im Rahmen der Gruppentheorie, die hier allerdings zu weit gehen würde.<sup>7</sup> Hier raten wir einfach. Dabei hilft es, vorher auszurechnen, wie viele Moden man finden muss, also wie viele Schwingungsfreiheitsgrade es gibt. Auch sollte sich dabei der Schwerpunkt nicht bewegen, oder das ganze Molekül sich drehen, weil das ja separat behandelt wird.

<sup>7</sup> Mehr dazu in der Vorlesung zur Kristallographie, oder qualitativ in **Atkins**.

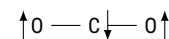
**Kohlendioxid** Ein lineares Molekül mit  $f = 9 - 5 = 4$  Schwingungsfreiheitsgraden



**Symmetrische Streckschwingung**  $\bar{\nu} = 1337 \text{ cm}^{-1}$ . Hierbei ändert sich das Dipolmoment nicht, die Schwingung ist also nicht IR aktiv, wäre im Spektrum also nicht zu sehen.



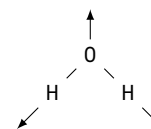
**Asymmetrische Streckschwingung**  $\bar{\nu} = 2349 \text{ cm}^{-1}$ . Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv.



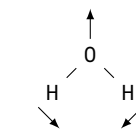
**Biegeschwingung**  $\bar{\nu} = 667 \text{ cm}^{-1}$ . Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv. Diese Mode ist zweifach entartet, da sie auch in der Ebene senkrecht zum Papier schwingen könnte. Für die Biegung ist das Potential weicher, die Frequenz daher niedriger als für die Streckung.

**Wasser** Ein nicht-lineares Molekül mit  $f = 9 - 6 = 3$  Schwingungsfreiheitsgraden

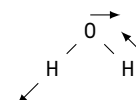
**Symmetrische Streckschwingung**  $\bar{\nu} = 3657 \text{ cm}^{-1}$ . Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv.



**Symmetrische Streck-Biegeschwingung**  $\bar{\nu} = 1595 \text{ cm}^{-1}$ . Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv.



**Asymmetrische Schwingung**  $\bar{\nu} = 3756 \text{ cm}^{-1}$ . Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv.



Cyanwasserstoff (Blausäure, HCN) Ein lineares Molekül mit  $f = 9 - 5 = 4$  Schwingungsfreiheitsgraden, analog zu Kohlendioxid oben. Das Spektrum am Anfang des Kapitels zeigt die Biegeschwingung bei  $\bar{\nu} = 712 \text{ cm}^{-1}$ . Abbildung ?? gibt einen Überblick über einen größeren Spektralbereich. Man sieht zusätzlich den ersten Oberton der Biegeschwingung bei ungefähr der doppelten Frequenz  $\bar{\nu} = 1415 \text{ cm}^{-1}$ . Die Mode bei  $\bar{\nu} = 3312 \text{ cm}^{-1}$  ist die asymmetrische Streckschwingung. Die symmetrische Streckschwingung bei  $\bar{\nu} = 2114 \text{ cm}^{-1}$ . Im Gegensatz zu  $\text{CO}_2$  bewegt sich in dieser Mode das Kohlenstoffatom ebenfalls, da die Massen von H und N verschieden sind, und sich ansonsten der Schwerpunkt bewegen würde. Dies macht diese Mode sehr schwach IR-aktiv. Nur für den Grundton der Biegeschwingung und die symmetrische Streckschwingung ist der Q-Zweig erlaubt.

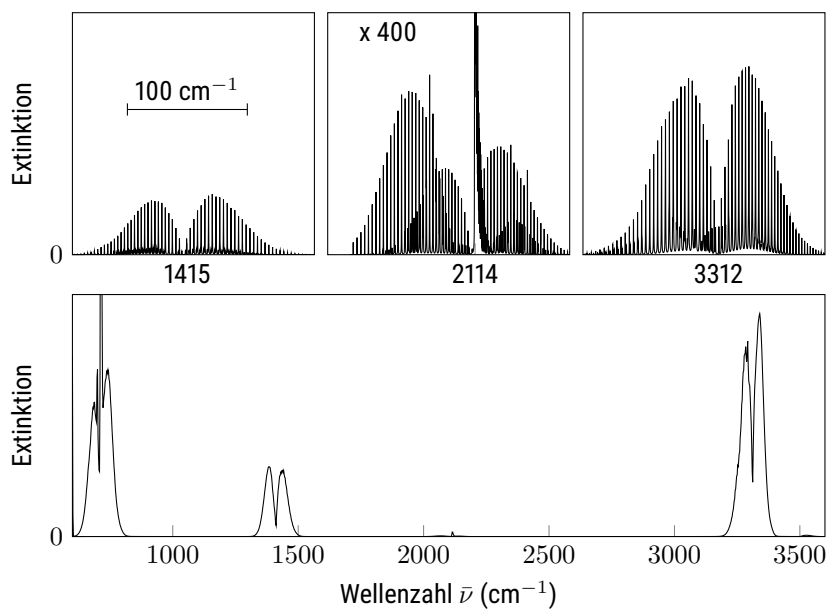
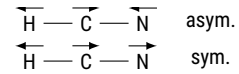


Abbildung 6.5: Infrarot-Absorptionsspektrum von HCN Gas (**Maki\_1995\_HCN** via [hi-tran.org](https://hitran.org)). Im unteren Spektrum ist ein größerer Ausschnitt bei geringer Auflösung gezeigt. Hier sind von den Rotationsbanden nur die Einhüllenden zu erkennen.





# Kapitel 7

## Raman-Streuung

Markus Lippitz  
9. März 2021

### Ziele

- Sie können die Raman-Streuung im Dipol-Modell und als inelastische Streuung an einem virtuellen Zustand erklären.
- Sie können das Raman-Spektrum einfacher Moleküle wie das untenstehende erklären und daraus Eigenschaften der Rotation und Vibration sowie des Kernspins berechnen.

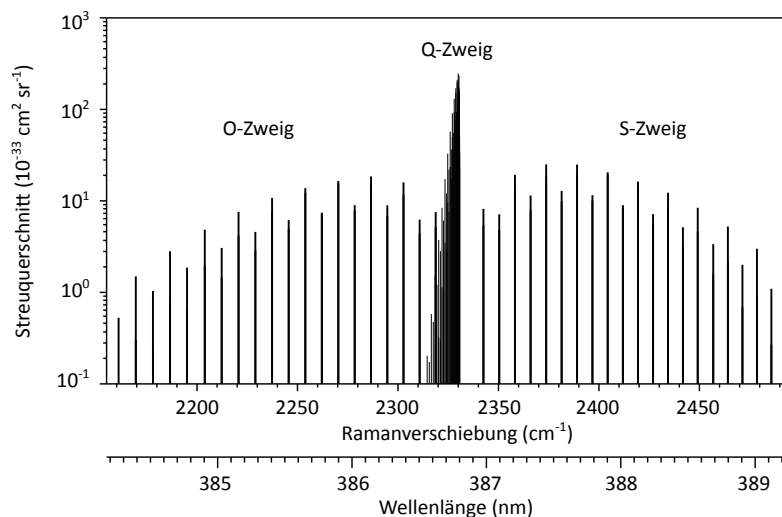


Abbildung 7.1: Raman-Spektrum von  $N_2$  in der Atmosphäre gemessen mit einem Laser der Wellenlänge 354.8 nm. Darstellung modifiziert aus Liu14\_OE\_N2.

### Wie misst man das?

Moleküle ohne permanentes Dipolmoment (also beispielsweise homonukleare Moleküle) zeigen im THz-Absorptionsspektrum kein Rotationsspektrum. Moleküle ohne Variation des Dipol-Moments mit der Normal-Koordinate zeigen kein Vibrationsspektrum im Infraroten. Solche Moleküle sind trotzdem spektroskopierbar, nämlich über den Raman-Effekt.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Der Raman-Effekt<sup>1</sup> ist die *inelastische* Streuung von Licht an Materie, bei der sich also die Frequenz des Lichts ändert. Dies ist im Gegensatz zur Rayleigh-Streuung, die die *elastische* Streuung von Licht beschreibt. Nur wenige Photonen werden inelastisch gestreut. Der Effekt ist daher mit dem Auge nicht wahrzunehmen und man benötigt eine spektral schmale und intensive Lichtquelle, also einen Laser. Diesen scheint man auf bzw. durch die Probe.<sup>2</sup> Im Gegensatz zu den Spektroskopie-Methoden, die wir bisher betrachtete haben, wird hier das Licht *senkrecht zur Strahlrichtung* detektiert. So misst man nur gestreutes Licht, nicht direkt den Laser. In einem hochauflösenden Spektrometer findet man dann bei drei Frequenzbereichen Photonen

- bei der Laser-Frequenz  $\bar{\nu}_{\text{laser}}$ . Dies ist die elastische Rayleigh-Streuung.
- bei  $\bar{\nu} < \bar{\nu}_{\text{laser}}$  inelastisch unter Energieverlust gestreutes Licht. Dies nennt man Stokes-Linie. Sie ist etwa  $10^5$  mal schwächer als die Rayleigh-Linie.
- bei  $\bar{\nu} > \bar{\nu}_{\text{laser}}$  inelastisch unter Energiegewinn gestreutes Licht. Dies nennt man Anti-Stokes-Linie. Sie ist noch einmal 10 bis 100 mal schwächer als die Stokes-Linie.

Die hier als Stokes- bzw. Anti-Stokes-Linie bezeichneten 'Linien' besitzen eine deutliche Struktur, sehr analog zu den Rotations-Vibrations-Spektren und beinhalten die gleiche Information über das Molekül.

<sup>1</sup> nach Chandrasekhara Venkata Raman, 1888–1970

<sup>2</sup> Wir diskutieren hier Raman-Spektroskopie an Gasen. Raman-Streuung an festen Proben wird aber ebenfalls sehr oft zur Charakterisierung von Materialien eingesetzt.

## Klassische Erklärung des Schwingungs-Raman-Effekts

Wir beginnen mit einer klassischen, makroskopischen Erklärung des Raman-Effekts. Das Molekül habe kein permanentes Dipolmoment, sei aber polarisierbar mit der Polarisierbarkeit  $\alpha$ . Zunächst vernachlässigen wir auch Rotation und Vibration des Moleküls. Dann ist das induzierte Dipolmoment

$$p_{\text{ind}}(t) = \alpha E(t) = \alpha E_0 \cos \omega_0 t \quad (7.1)$$

Das Dipolmoment oszilliert also mit der Lichtfrequenz  $\omega_0$ . Laut den Maxwell-Gleichungen strahlen bewegte Ladungen elektromagnetische Felder ab, so auch dieses oszillierende Dipolmoment. Dies ist die Rayleigh-Streuung. Genauere Rechnungen zeigen, dass die Intensität proportional zu  $\omega^4$  ist. Der Himmel ist also blau, weil blaues Licht besser Rayleigh-Streuung macht.

Nun erlauben wir die Vibration des Moleküls. Die Polarisierbarkeit hängt dann, bei passenden Molekülen, vom Kern-Kern-Abstand  $R$  ab. Dies nähern wir in einer Taylor-Reihe

$$\alpha = \alpha(R) = \alpha(R_0) + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial R} \right|_{R_0} (R - R_0) + \dots \quad (7.2)$$

Der Kern-Kern-Abstand  $R$  ändert sich periodisch mit der Schwingungsfrequenz  $\omega_{\text{vib}}$  und der Amplitude  $q$ , also

$$(R - R_0) = q \cos \omega_{\text{vib}} t \quad (7.3)$$

Nun berechnen wir analog zu oben das induzierte Dipolmoment

$$p_{\text{ind}}(t) = \alpha(t) E(t) \quad (7.4)$$

$$= \alpha(R_0) E_0 \cos(\omega_0 t) + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial R} \right|_{R_0} q E_0 \cos(\omega_{\text{vib}} t) \cos(\omega_0 t) \quad (7.5)$$

$$= \underbrace{\alpha(R_0) E_0 \cos(\omega_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial R} \right|_{R_0} \frac{q E_0}{2} \left\{ \underbrace{\cos([\omega_0 - \omega_{\text{vib}}]t)}_{\text{Stokes}} + \underbrace{\cos([\omega_0 + \omega_{\text{vib}}]t)}_{\text{Anti-Stokes}} \right\} \quad (7.6)$$

Das durch das oszillierende Dipolmoment abgestrahlte elektromagnetische Feld liefert wieder die Rayleigh-, jetzt aber auch die Stokes- und Anti-Stokes-Linie.

Allgemein gilt, auch nach 'moderner' Rechnung, dass Schwingungsmoden dann Raman-aktiv sind, wenn die Polarisierbarkeit von  $R$  abhängt, also

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial R} \right|_{R_0} \neq 0 \quad (7.7)$$

Dies ist in zweiatomigen Molekülen *immer* der Fall. In mehr-atomigen Molekülen *mit Inversionssymmetrie* sind Raman-Aktivität und IR-Aktivität komplementär. Ein Beispiel dazu ist  $\text{CO}_2$ . Die symmetrische Streckschwingung ist nicht Infrarot-aktiv, aber im Raman-Spektrum sichtbar. Die asymmetrische Streckschwingung verhält sich genau umgekehrt.

## Mikroskopische Überlegungen

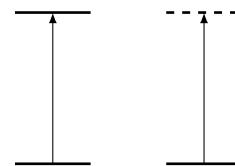
Beim Raman-Prozess wechselwirken zwei Photonen mit dem Molekül, das einfallende und das auslaufende. Die quantenmechanische Beschreibung benötigt deshalb eine Störungstheorie zweiter Ordnung. Dies geht hier zu weit, ist aber beispielsweise in Kapitel 17 von **Haken\_wolf\_II** dargestellt. Hier betrachten wir nur qualitative Argumente, die zumindest das Amplitudenverhältnis zwischen Stokes und Anti-Stokes-Linie erklären können. Diese sind nach obigen klassischen Überlegungen ja noch gleich stark.

Atome und Moleküle haben in der Quantenmechanik diskrete Energieniveaus. Photonen passender Frequenz können dann absorbiert werden. In der schematischen Darstellung verbindet ein senkrechter Pfeil zwei Niveaus.

Was passiert mit Photonen unpassender Frequenz? Diese können nicht absorbiert werden, dies würde schließlich die Energieerhaltung verletzen, aber sie werden gestreut. In der schematischen Darstellung zeichnet man dazu einen virtuellen Zustand als strichlierte horizontale Linie an das Ende des 'Photon'-Pfeils. Virtuelle Zustände können nicht bevölkert werden. Es gibt sie ja nicht wirklich. Auf der anderen Seite gibt es die Energie-Zeit-Unschärfe

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (7.8)$$

Wenn die Zeitdauer  $\Delta t$  nur klein genug ist, dann muss die Energie-Unschärfe  $\Delta E$  sehr groß werden. Für sehr kurze Zeiten kann man sozusagen gar nicht wissen, ob das Photon die passende Energie hat. Das kann man quantenmechanisch korrekt mit der Dichtmatrix formulieren. Für uns reicht hier,



dass auch 'unpassende' Photonen mit diskreten Niveaus in Atomen oder Molekülen wechselwirken können, wenn auch nur für sehr kurze Zeit, wenige Femtosekunden für sichtbares Licht.

Ein zweiter Gesichtspunkt kommt vom Lorentz-Oszillator aus Kapitel ?? . Wir können diskrete atomare Übergänge als Lorentz-Oszillator beschreiben. Die Absorptionslinie hat das eben die bekannte Lorentz-Form. Sie fällt sehr schnell ab, wenn  $|\omega - \omega_0|$  groß wird. Der Oszillator hat aber auch einen dispersiven Anteil, der den Realteil des Brechungsindex beschreibt. Dieser fällt viel langsamer ab als der absorptive. Fern von der Resonanz ist er also wichtiger. Wir können uns ein Atom / Molekül fern von der Resonanz als kleines Volumen mit einem etwas von Vakuum verschiedenen Brechungsindex vorstellen, das aber nicht absorbiert. Solch eine Brechungsindex-Variation führt aber zu Streuung von Licht.

Nach diesen Vorüberlegungen können wir das Zustandsdiagramm für den Raman-Effekt zeichnen, wenn das Molekül mehrere äquidistante Schwingungszustände hat, die mit der Quantenzahl  $\nu$  durchnummeriert sind. Der Abstand der Schwingungszustände  $\hbar\omega_{\text{vib}}$  ist klein gegen die Energie des Photons  $\hbar\omega_0$ . Das Photon wird an einem virtuellen Zustand gestreut. Das dabei entstehende zweite Photon wird abgestrahlt und durch den Pfeil nach unten symbolisiert. Dieser Pfeil kann entweder auf den Ausgangszustand  $\nu = 0$  zurück gehen. Das ist Rayleigh-Streuung. Oder er endet auf einem höheren Zustand und liefert die Stokes-Linien bei niedrigerer Energie. Die Anti-Stokes-Linien erhält man, wenn man nicht von  $\nu = 0$  ausgeht, sondern von einem höheren Zustand, und dann aber bis auf  $\nu = 0$  zurück fällt. Damit ist die Energie des auslaufenden Photons größer als die des einfallenden.

Damit lassen sich verschiedene Aspekte des Raman-Effekts erklären: er ist sehr schwach, weil zwei Photonen quasi gleichzeitig ( $\Delta t \approx 1$  fs) wechselwirken müssen. Die Intensität der Linien ist proportional zur Besetzung der Ausgangs-Schwingungszustände, also entsprechend einem Boltzmann-Faktor

$$\frac{I_{\text{anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \frac{N_{\nu=1}}{N_{\nu=0}} = e^{-\frac{\hbar\omega_{\text{vib}}}{k_B T}} \quad (7.9)$$

Bei Vibrationsfrequenzen von etwa  $1000 \text{ cm}^{-1}$  und  $k_B T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur ist das Intensitätsverhältnis also  $e^{-5} \approx 1/150$ . Man kann das Verhältnis der Linien also als lokales Thermometer benutzen.

Die quantenmechanischen Rechnungen ergeben die selben Auswahlregeln wie für die Infrarot-Schwingungsspektroskopie, also

$$\Delta\nu = \pm 1 \quad \text{falls harmonisch, sonst} \quad \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7.10)$$

## Der Rotations-Raman-Effekt

Ähnlich zu molekularen Schwingungen findet sich auch die Rotation der Moleküle im Raman-Spektrum. Wir beginnen wieder mit dem klassischen Modell. Elektromagnetisches Feld  $E(t)$  und induziertes Dipolmoment  $p_{\text{ind}}(t)$  sind wie oben

$$p_{\text{ind}}(t) = \alpha(t)E(t) = \alpha(t)E_0 \cos \omega_0 t \quad (7.11)$$

In die Zeitabhängigkeit der Polarisierbarkeit  $\alpha(t)$  bauen wir jetzt die Rotation ein. Dazu nehmen wir an, dass die Polarisierbarkeit anisotrop ist, sich also

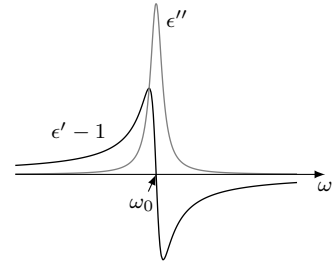


Abbildung 7.2: Der dispersive Anteil des Lorentz-Oszillators fällt langsamer ab als der absorptive.

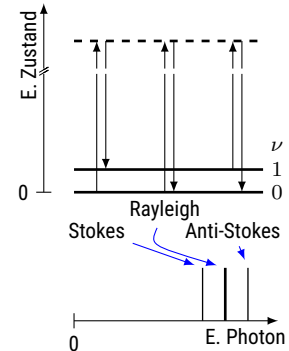


Abbildung 7.3: Stokes- und Anti-Stokes-Streuung über einen virtuellen Zustand (strichliert). Die spektrale Position der Rayleigh-Linie entspricht der des einfallenden Lasers.

für zwei senkrecht aufeinander stehende Richtungen unterscheidet:  $\alpha_{\parallel} \neq \alpha_{\perp}$ . Bei einem sich mit der Kreisfrequenz  $\omega_R$  drehenden Molekül ist die Polarisierbarkeit also

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(2\omega_R t) \quad \text{mit} \quad \Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \quad (7.12)$$

Der Faktor 2 kommt daher, dass das Molekül bereits nach  $180^\circ$  wieder in sich übergeht. Dies setzen wir wieder in Gl. ?? ein und multiplizieren aus. Wir bekommen analog zu oben

$$p_{\text{ind}}(t) = \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{\Delta\alpha E_0}{2} \left\{ \underbrace{\cos([\omega_0 - 2\omega_R]t)}_{\text{Stokes}} + \underbrace{\cos([\omega_0 + 2\omega_R]t)}_{\text{Anti-Stokes}} \right\} \quad (7.13)$$

Die Linien sind also bei der doppelten Rotationsfrequenz ober- oder unterhalb der Rayleigh-Linie. Quantenmechanische Rechnungen ergeben als Auswahlregeln entweder

$$\Delta J = 0 \quad \text{und falls} \quad \Delta\alpha \neq 0 \quad \text{dann auch} \quad \Delta J = \pm 2 \quad (7.14)$$

Die Position der Linien in einem Rotations-Raman-Spektrum sind also

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{laser}} \pm B[(J+2)(J+3) - J(J+1)] = \bar{\nu}_{\text{laser}} \pm B[4J+6] \quad (7.15)$$

wobei das + die Anti-Stokes-Banden und das – die Stokes-Banden liefert. Der Abstand der äquidistanten Linien ist damit nicht mehr  $2B$  wie im Fall des THz-Absorptions-Spektrums, sondern  $4B$ . Da  $B$  klein gegenüber  $\bar{\nu}_{\text{laser}}$  ist, ist ein reines Rotations-Raman-Spektrum messtechnisch aufwändig. Eine sehr schwache Linie muss in kleinem spektralen Abstand zur starken Rayleigh-Linie detektiert werden. Dies erfordert einen hochauflösenden und stark unterdrückenden Monochromator, quasi immer durch die Hintereinanderschaltung von zwei oder drei Monochromatoren zu einem Doppel- bzw. Trippel-Monochromator realisiert.

## Rotations-Vibrations-Raman-Effekt

Analog zum Rotations-Vibrations-Spektrum in Absorption lässt sich die kombinierte Anregung eines Rotations- und Schwingungsniveaus auch im Raman-Effekt beobachten. Abbildung ?? skizziert die beteiligten Zustände für die Stokes-Bande, also die Linien die niederenergetisch von der Rayleigh-Linie liegen. Die Linienpositionen sind

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{laser}} \pm \bar{\nu}_{\text{vib}} \pm B[4J+6] \quad (7.16)$$

Das erste  $\pm$  unterscheidet zwischen Stokes (–) und Anti-Stokes (+). Das zweite  $\pm$  ist gerade andersrum als das Vorzeichen von  $\Delta J$ . Man beachte, dass die Sequenz von äquidistanten Rotations-Linien wieder mit dem Abstand  $6B$  von der reinen Vibrationslinie  $\Delta J = 0$  beginnt. Ähnlich zum Absorptionsspektrum werden die Linien mit  $\Delta J = -2$  als O-Zweig, die mit  $\Delta J = +2$  als S-Zweig bezeichnet.

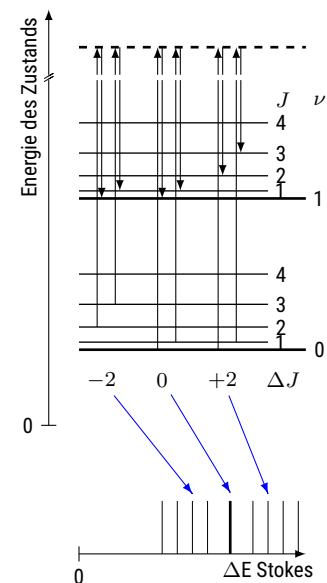


Abbildung 7.4: Rotations-Vibrations-Spektrum in Raman-Streuung. Alle gezeichneten Linien und Übergänge sind Stokes-Übergänge.

$\Delta J$	-2	-1	0	1	2
Zweig	O	P	Q	R	S

Tabelle 7.1: Nomenklatur der Zweige bei Rotationsspektren.  $\Delta J = \pm 1$  im Absorptionsspektrum,  $\Delta J = \pm 2$  im Raman-Spektrum sichtbar.

## Einfluss der Kernspins

Man beobachtet, dass das Rotations-Raman-Spektrum von zweiatomigen Molekülen aus zwei identischen Atomen eine charakteristische Intensitätsmodulation der Linien zeigt. Die Abbildung am Anfang des Kapitels ist ein Beispiel. Die Ursache dafür ist der Kernspin. Das Interessante an diesem Effekt ist, dass hier die *Statistik* des Kernspins eine Rolle spielt: Für Triplett-Zustände gibt es beispielsweise drei mal mehr Möglichkeiten als für Singulett-Zustände. Dies führt am Schluss zu der beobachteten Intensitätsmodulation, nicht der potentiell ebenso mögliche magnetische Einfluss des Kernspins, der die Hyperfeinaufspaltung in Atomspektren bewirkt.

Wir müssen hierzu Überlegungen zur Symmetrie der Wellenfunktion des Moleküls anstellen. Diese sind in **Haken\_wolf\_II**, Kapitel 12.4, in **Demtröder\_molekülphysik**, Kapitel 4.5.3 dargestellt. Mir gefällt allerdings am Besten die Herangehensweise von **HertelSchulz-2**, Kapitel 15.7.6, der ich hier folge.

Atomkerne sind entweder Fermionen, haben also einen halbzahligen Spin, oder sie sind Bosonen, haben also einen ganzzahligen Spin. Für Fermionen muss die Gesamt-Wellenfunktion anti-symmetrisch unter Vertauschung sein, für Bosonen symmetrisch. Die Frage ist also, wie sich die einzelnen Komponenten der Wellenfunktion ändern, wenn wir die beiden Atomkerne im Molekül vertauschen. Um das zu entscheiden, vertauschen wir nicht die Atomkerne, sondern tauschen den ganzen Rest, was am Ende das gleiche bewirkt.

- Zunächst drehen wir das ganze Molekül um  $180^\circ$  um eine Achse senkrecht auf die Kern-Kern-Achse. Dies tangiert die Elektronen nicht, aber die Rotation der Kerne um ebenfalls diese Achse bringt einen Faktor  $(-1)^J$ , wobei  $J$  die übliche Rotations-Quantenzahl ist.
- Dann machen wir eine Punkt-Spiegelung nur der Elektronen am Mittelpunkt des Moleküls. Das bewirkt einen Faktor  $-1$  auf die Gesamt-Wellenfunktion, wenn der Gesamt-Zustand aller Elektronen ungerade ist, also ein  $u$  im tiefgestellten Index hat.
- Danach spiegeln wir das Elektronensystem an einer Ebene, die die Kern-Kern-Achse beinhaltet. Das Ergebnis dieser Operation ist im hochgestellten Index  $\pm$  im elektronischen Gesamt-Zustand angegeben.
- Schließlich müssen wir noch die beiden Kernspins vertauschen. Die Symmetrie dieser Operation hängt von genauen Spinzustand ab und unterscheidet sich beispielsweise zwischen Singulett und Triplett.

Nach dieser Operationen haben wir effektiv die beiden Kerne vertauscht. Die Symmetrie ergibt sich damit aus dem Produkt der einzelnen aufgeführten Faktoren. Für Kerne mit ganzzahligem Spin, also Bosonen, muss die Gesamt-Wellenfunktion symmetrisch sein, also ein  $+1$  am Ende der Rechnung herauskommen. In vielen Fällen sind dabei alle Parameter fest, bis auf die Rotations-Quantenzahl  $J$  und der Spin-Zustand der Kerne. Beide bedingen sich dadurch gegenseitig. Wenn jeder einzelne Kern die Kernspin-Quantenzahl  $I_1$  hat, dann kann die Gesamt-Kernspin-Quantenzahl  $I$  zwischen  $0$  und  $2I_1$  liegen. Für jedes  $I$  gibt es  $2I + 1$  Realisierungen mit unterschiedlichem  $M_I$ . Insgesamt gibt dies  $(2I_1 + 1)^2$  Möglichkeiten. Von diesen sind

Molekül	$J_{\text{ungerade}} : J_{\text{gerade}}$
$^1\text{H}_2$	3:1
$^2\text{H}_2$	1:2
$^{14}\text{N}_2$	1:2
$^{16}\text{O}_2$	1:0

Tabelle 7.2: Beispiele für beobachtete Intensitätsverhältnisse.

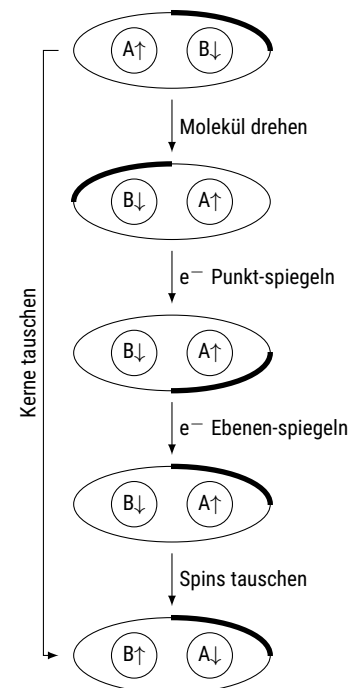


Abbildung 7.5: Eine Folge von Symmetrie-Operationen bewirken das Tauschen der Kerne, nach **HertelSchulz-2**. Die Ellipse symbolisiert die Elektronen-Wellenfunktion, deren Orientierung durch den dickeren Teil angezeigt wird.

$(2I_1 + 1)(I_1 + 1)$  symmetrisch und  $(2I_1 + 1)I_1$  antisymmetrisch. Das Verhältnis der statistischen Gewichte  $g$  beträgt also

$$\frac{g_{\text{symmetrisch}}}{g_{\text{anti-symmetrisch}}} = \frac{I_1 + 1}{I_1} \quad (7.17)$$

Dadurch ist die 'Geradheit' von  $J$  mit einem unterschiedlichen statistischen Gewicht verknüpft.

Beispiel  $^1\text{H}_2$  Jeder Kern hat  $I = 1/2$ , ist also ein Fermion und die Gesamt-Wellenfunktion muss anti-symmetrisch unter Vertauschen der beiden Kerne sein. Der elektronische Grundzustand ist  $^1\Sigma_g^+$ , die beiden elektronischen Symmetrie-Operationen ändern also das Vorzeichen nicht. Die Kernspin-Wellenfunktion kann sein

- *anti-symmetrisch*, also  $I = 0$ . Damit die Symmetrie insgesamt anti-symmetrisch bleibt, muss der Rotationsanteil symmetrisch sein, also  $J = \text{gerade}$ . Dies nennt man *para-Wasserstoff* und hat das statische Gewicht 1.
- *symmetrisch*, also  $I = 1$ . Damit die Symmetrie insgesamt anti-symmetrisch wird, muss der Rotationsanteil anti-symmetrisch sein, also  $J = \text{ungerade}$ . Dies nennt man *ortho-Wasserstoff* und hat das statische Gewicht 3.

Da die Auswahlregeln  $\Delta J = 2$  bei Raman-Übergängen verlangen, sind Übergänge ohne Änderung des Spins in einem Sub-System möglich. Es gibt im Wasserstoff-Molekül  $^1\text{H}_2$  also zwei Sätze von Linien, gerade und ungerade  $J$ , wobei die ungeraden um den Faktor 3 intensiver sind.

Beispiel  $^{16}\text{O}_2$  Jeder Kern hat  $I_1 = 0$ , ist also ein Boson und die Gesamt-Wellenfunktion muss symmetrisch unter Vertauschen der beiden Kerne sein. Der elektronische Grundzustand ist  $^3\Sigma_g^-$ , die Spiegelung an der Ebene tauscht also das Vorzeichen. Der Gesamt-Kernspin kann nur ein symmetrischer Zustand mit  $I = 0$  sein. Damit die Gesamt-Wellenfunktion symmetrisch bleibt, muss die Rotations-Wellenfunktion anti-symmetrisch sein, also  $J = \text{ungerade}$ . In Sauerstoff-Molekül  $^{16}\text{O}_2$  fehlen also die Rotationslinien mit geradem  $J$  vollständig. Wenn man den Kernspin nicht berücksichtigen würde, dann würde man eine doppelt so große Rotationskonstante  $B$  annehmen.





# Kapitel 8

## Spektroskopie der elektronischen Übergänge

Markus Lippitz

9. März 2021

### Ziele

- Sie können die Struktur der optischen Absorptions- und Emissions-Spektren von Chromophoren wie die unten gezeigten erklären.
- Sie können aus den gemessenen Spektren die Parameter des Bindungspotentials bestimmen, insbesondere die Frequenz der dominierende Schwingungsmode und die Änderung des Bindungsabstands im elektronisch angeregten Zustand.

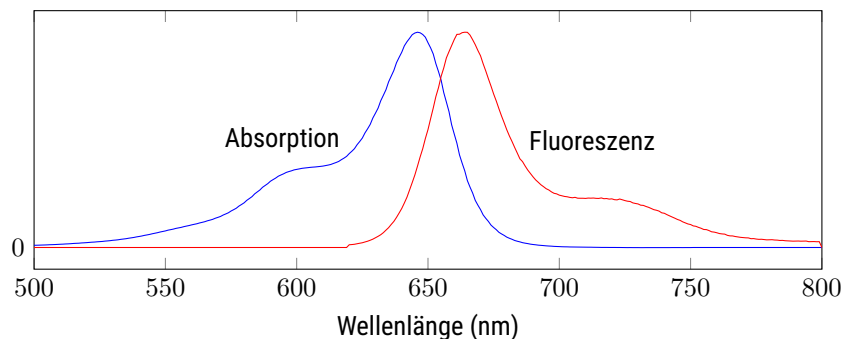


Abbildung 8.1: Absorptions- und Fluoreszenz-Spektrum des Farbstoffs BODIPY ([thermofischer.com](http://thermofischer.com)).

### Überblick

Von den in Kapitel ?? diskutierten Formen der Anregung von Molekülen haben wir bis hier die Rotationsanregung mit der Quantenzahl  $J$  und die Schwingungsanregung mit der Quantenzahl  $\nu$  diskutiert. Nun kommt die ebenfalls schon in Kapitel ?? angesprochene elektronische Anregung hinzu. Es kann sich nun also auch die Wellenfunktion der Elektronen ändern. Die Gesamtenergie ist die Summe über die Energie in der Rotation, der Vibration und der im elektronischen System. Bei optischen Übergängen, also der Absorption und Emission von Licht, ändern sich damit potentiell diverse Quantenzahlen. Allerdings sind die drei Beiträge energetisch sehr unterschiedlich. Wenn der elektronische Anteil erfasst werden soll, dann können die anderen beiden



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

nicht und nicht vollständig aufgelöst werden.<sup>1</sup> Insbesondere die Rotationsstruktur erscheint zu 'Banden' zusammengefasst.

<sup>1</sup> Die relative Auflösung eines Spektrometers liegt im Bereich von etwa  $10^{-4}$ .

## Wie misst man das?

Es ist hilfreich, sich zu überlegen, wie das Lichtspektrum wirklich gemessen wird. Ein Lichtstrahl wird gebeugt, typischerweise an einem Gitter. Als Funktion des Dispersionswinkels misst man die Lichtintensität, indem man Photonen in Elektronen umwandelt, entweder in einer CCD-Kamera oder einer Photodiode. Die Signalamplitude ist also proportional zur Photonenrate, nicht zur Leistung oder zur Energie pro Photon.

Die Auflösung eines Gitterspektrometers wird durch die Breite der CCD-Pixel, die Größe der Diode oder des Eingangsspalts, durch die Größe eines monochromatischen Fokus oder einer Kombination aus allen bestimmt. In allen Fällen ist sie jedoch über das Spektrum konstant, wenn es in der Wellenlänge gemessen wird. Die natürliche Einheit eines Gitterspektrometers ist die Wellenlänge, nicht die Frequenz. Die reziproke Beziehung zwischen Wellenlänge und Frequenz führt zu

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = \frac{c}{\lambda_2} - \frac{c}{\lambda_1} = c \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 \lambda_2} \approx \frac{c}{\lambda^2} \Delta\lambda \quad (8.1)$$

Im Frequenzbereich ist die spektrale Auflösung also nicht konstant, sondern proportional zu  $\nu^2$ . Bei der Konvertierung eines Datensatzes vom Wellenlängenbereich in den Frequenzbereich werden also nicht nur die  $x$ -Werte, sondern auch die  $y$ -Werte konvertiert. Das Integral oder die Gesamtzahl der Photonen muss gleich bleiben.

$$(\lambda; F(\lambda)) \rightarrow \left( \nu = \frac{c}{\lambda}; F(\nu) = \frac{\lambda^2}{c} F(\lambda) \right) \quad (8.2)$$

Dieses Problem tritt nur bei Lichtspektren auf. Absorptionsspektren sind das Verhältnis zweier Lichtspektren, des Signal- und des Referenzstrahls. In diesem Fall heben sich die Vorfaktoren auf und es müssen nur die  $x$ -Werte umgerechnet werden. Die spektral integrierte Absorption hat im Gegensatz zum spektral integrierten Photonenfluss keine Bedeutung.

## Vibronische Kopplung

In Kapitel ?? hatten wir die Born-Oppenheimer-Näherung eingeführt. Sie ermöglicht, die Elektronen- und die Kern-Wellenfunktionen zu separieren, da die Kernbewegung 'langsam' verglichen mit der Elektronen-Bewegung ist. Die Kerne bewegen sich also in einem gemittelten Potential der sich bewegenden Elektronen. Die Eigen-Energie des elektronischen Systems hängt von der Position der Kerne als Parameter ab.

Die Absorption eines Photons ändert *instantan* die Wellenfunktion der Elektronen. Damit sehen die Kerne eine plötzliche Änderung des Potentials, in dem sie sich bewegen. Dies führt dann (bis auf sehr seltene Ausnahmen) zu einer Änderung der Bewegung der Kerne selbst, also eine Änderung der Rotations- und insbesondere der Schwingungs-Wellenfunktion bzw. deren

Quantenzahlen. Dies nennt man vibronische Kopplung, also eine Kopplung zwischen der Vibration und den Elektronen.

Je nach Ausgangs- und Ziel-Wellenfunktion der Elektronen ändert sich der Gleichgewichtsabstand  $R_0$  des Bindungspotentials, die Energie  $E(R_0)$  an diesem Abstand sowie die Form des Bindungspotentials  $E(R - R_0)$ . Typischerweise sind angeregte Elektronenzustände weniger stark bindend, also  $R_0$  ist größer, und weicher, also  $E(R - R_0)$  ist breiter. Es gibt aber auch Ausnahmen von dieser Regel. Und natürlich ist  $E(R_0)$  höher, sonst wäre es ja keine Anregung.

## Franck-Condon-Prinzip

Auch für die elektronische Anregung gibt es Auswahlregeln, die wieder durch das Übergangs-Matrixelement bestimmt werden. Man sieht wieder das einfallende elektromagnetische Feld als Störterm und benutzt Fermis Goldene Regel. Gesucht ist dann das Übergangs-Matrixelement  $D$

$$D = \langle \Psi_{\text{final}} | \hat{\mu} | \Psi_{\text{initial}} \rangle \quad (8.3)$$

zwischen den beiden Zuständen  $\Psi_{f,i}$  und mit dem Dipol-Operator  $\hat{\mu}$ . Die Born-Oppenheimer-Näherung erlaubt es nun, die Wellenfunktionen von Elektronen  $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  und Kern  $\chi(\mathbf{R})$  zu separieren:

$$\Psi = \chi(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (8.4)$$

wobei die Kern- ( $\mathbf{R}$ ) und Elektronen-Koordinaten ( $\mathbf{r}$ ) jeweils die Koordinate von *allen* Elektronen und Kernen beinhalten und die Kern-Koordinaten  $\mathbf{R}$  in der elektronischen Wellenfunktion nur fixer Parameter sind. Damit ist das Übergangs-Matrixelement  $D$

$$D = \iint \chi_f(\mathbf{R}) \phi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \hat{\mu} \chi_i(\mathbf{R}) \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R} \quad (8.5)$$

Wir teilen den Dipol-Operator  $\hat{\mu}$  jetzt auf in einen Teil, der nur auf die Position der negativen Ladungen, also der Elektronen wirkt, und einen Teil, der nur auf die Position der positiven Ladungen, also der Kerne wirkt

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_k = q_e \mathbf{r} + q_k \mathbf{R} \quad (8.6)$$

Damit erhalten wir

$$D = \langle \chi_f, \phi_f | \hat{\mu}_e | \chi_i \phi_i \rangle + \langle \chi_f, \phi_f | \hat{\mu}_k | \chi_i \phi_i \rangle \quad (8.7)$$

$$= \langle \chi_f | \chi_i \rangle \langle \phi_f | \hat{\mu}_e | \phi_i \rangle + \langle \phi_f | \phi_i \rangle \langle \chi_f | \hat{\mu}_k | \chi_i \rangle \quad (8.8)$$

Im zweiten Schritt haben wir angenommen, dass die Elektronen-Wellenfunktion  $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  nur schwach von  $\mathbf{R}$  abhängt. Die Elektronen-Wellenfunktionen  $\phi_i$  sind orthogonal zueinander. Der zweite Summand verschwindet also. Der Vorfaktor vor dem ersten ist nicht Null, weil die Kern-Wellenfunktionen zu verschiedenen Gleichgewichtsabständen gehören. Diesen Faktor

$$F = \langle \chi_f | \chi_i \rangle = \int \chi_f(\mathbf{R}) \chi_i(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (8.9)$$

nennt man *Franck-Condon-Faktor*. Er beschreibt den räumlichen Überlapp der Schwingungs-Wellenfunktion von Ausgangs- und Zielzustand. Da die

Übergangsrate proportional zu  $|D|^2$  ist, bestimmt sein Betrags-Quadrat die Intensität des Übergangs.

Es macht intuitiv Sinn, dass ein solcher Faktor existieren muss. Bei einer elektronischen Anregung ändert sich die Elektronenwellenfunktion instantan, die Kernposition aber gar nicht, weil Kerne viel schwerer sind. Damit ein Übergang stattfinden kann, muss es also möglich sein, dass die Kerne auch im angeregten Zustand an diesem Ort sind. Das Franck-Condon-Integral berechnet gerade diese Möglichkeit.

Schematisch ist das in der Skizze gezeigt. Der Ausgangszustand für die Absorption eines Photons ist der elektronische Grundzustand und auch der Schwingungs-Grundzustand  $\nu = 0$ . Typische Schwingungs-Frequenzen sind so, dass  $\hbar\omega_{\text{vib}} \gg k_b T$ , also schon  $\nu = 1$  nicht thermisch angeregt werden kann. Das Bindungspotential im angeregten Zustand ist entlang der Kern-Kern-Koordinate  $R$  nach außen verschoben (weniger stark bindend). Seine Form ist näherungsweise gleich zum Grundzustand.

Wir hatten die Schwingungs-Wellenfunktionen  $\chi_f(\mathbf{R})$  bereits in Kapitel ?? besprochen. Für harmonische Potentiale sind es Hermite'schen Polynomen. Im elektronischen Grundzustand ist der Kern-Kern-Abstand  $R$  also stark um  $R_0$  lokalisiert. Direkt nach der elektronischen Anregung kann sich  $R$  aber nicht geändert haben. Optische Übergänge sind *senkrecht* in dieser Skizze. Wir suchen also eine Schwingungs-Wellenfunktion bzw. deren Quantenzahl  $\nu$  im angeregten elektronischen Zustand, die möglichst viel Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei  $R_0$  hat (aber auch die Geschwindigkeit der Kerne muss übereinstimmen). Im Beispiel ist dies  $\nu = 1$ . Den Grad der Übereinstimmung gibt der Franck-Condon-Faktor an.

Es gibt damit also keine scharfen Auswahlregeln, nur mehr oder weniger starke Übergänge bei gegebenen  $\nu_{\text{final}} = \Delta\nu$ . Falls sich der Bindungsabstand überhaupt nicht ändert unter der elektronischen Anregung, dann ist der Übergang

$$\nu = 0 \rightarrow \nu = 0 \quad (8.10)$$

der stärkste. Diesen Übergang nennt man 'zero phonon line' (ZPL), weil keinerlei Schwingungsquanten involviert sind<sup>2</sup>. Je größer der Unterschied in  $R_0$ , desto weiter verschiebt sich die stärkste Linie zu höheren  $\nu$ .

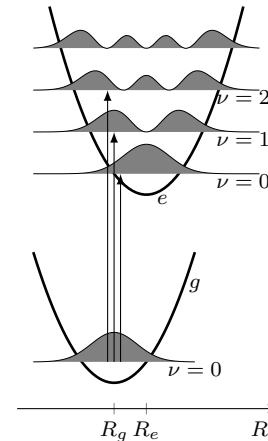


Abbildung 8.2: Die Absorption eines Photons führt zur Anregung der Kern-Kern-Schwingung, wenn die Potentiale gegeneinander verschoben sind.

## Franck-Condon-Prinzip im harmonischen Potential

Anhand des harmonischen Potentials wollen wir dies etwas genauer betrachten. Ein Molekül mit einem elektronischen Grundzustand  $g$  und einem elektronischen angeregten Zustand  $e$  kann periodische Schwingungen der Kernpositionen entlang einer Koordinate  $R$  erfahren. Wir nehmen an<sup>3</sup>, dass das Potential dieser Schwingungen harmonisch ist, also

$$U_g(R) = \frac{1}{2} k R^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 R^2 \quad (8.11)$$

$$U_e(R) = U_g(R) + E_{eg} - A R = E_{eg} - A R + \frac{1}{2} m \omega^2 R^2 \quad (8.12)$$

wobei  $E_{eg}$  der elektronische Beitrag zur Energiedifferenz ist. Wir nehmen an, dass beide Potentiale die gleiche Form, d.h. die gleiche Schwingungsfrequenz haben. Der Term  $A R$  koppelt den elektronischen Zustand und die

<sup>2</sup> Das Konzept der Phononen wird im Teil zur Festkörperphysik behandelt

<sup>3</sup> Kuzmany.

Kernbewegung. Er verschiebt das Potential des angeregten Zustands entlang der  $R$ -Koordinate. Während das Grundzustandspotential sein Minimum bei  $R = 0$  hat, liegt das Minimum für den angeregten Zustand bei

$$A = m \omega^2 R \quad \text{also} \quad R = \frac{A}{m \omega^2} \quad (8.13)$$

Die Energien der quantenmechanischen Eigenzustände sind

$$E_{g,n} = (n + 1/2) \hbar \omega \quad (8.14)$$

$$E_{e,m} = (m + 1/2) \hbar \omega + E_{eg} - \frac{A^2}{2m\omega^2} = (m + 1/2 - S) \hbar \omega + E_{eg}$$

Wir führen den Huang-Rhys-Faktor  $S$  als dimensionslose Kopplungskonstanten<sup>4</sup> ein

$$S = \frac{A^2}{\hbar \omega 2m\omega^2} = \frac{1}{2} \left( R \sqrt{\frac{m \omega}{\hbar}} \right)^2, \quad (8.15)$$

wobei der Term in Klammern die Verschiebung des Minimums in reduzierten Koordinaten ist. Die Eigenfunktionen  $\chi_n$  der Kernvibrationen sind Hermite'sche Polynome. Der Franck-Condon-Faktor beschreibt das Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktion von Grund- und angeregtem Zustand. Da der elektronische Übergang im Vergleich zur Kernbewegung schnell ist, kann sich die Kernkoordinate während des Übergangs nicht ändern (Born-Oppenheimer-Näherung), und sowohl der Grund- als auch der angeregte Zustand benötigen eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeit, um auf der gleichen Koordinate  $r$  zu liegen. Wenn sich einer der Zustände in einem schwingenden Grundzustand befindet, d.h.  $n$  oder  $m$  gleich null ist, nimmt der Franck-Condon-Faktor die Form<sup>5</sup>

$$|\langle \chi_0 | \chi_m \rangle|^2 = |\langle \chi_m | \chi_0 \rangle|^2 = \frac{S^m \exp(-S)}{m!} \quad (8.16)$$

was eine Poisson-Verteilung des Mittelwertes  $S$  ist. Der stärkste Übergang ist also der Übergang in  $m \approx S$ , der bei großer Kopplung zwischen elektronischem und nuklearem System, d.h. großem  $S$ , vom 0-0 Übergang abweicht.

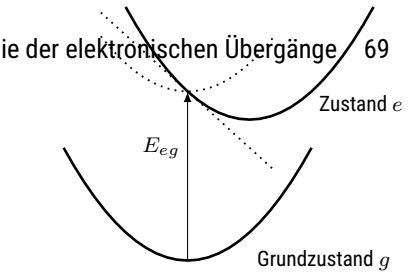
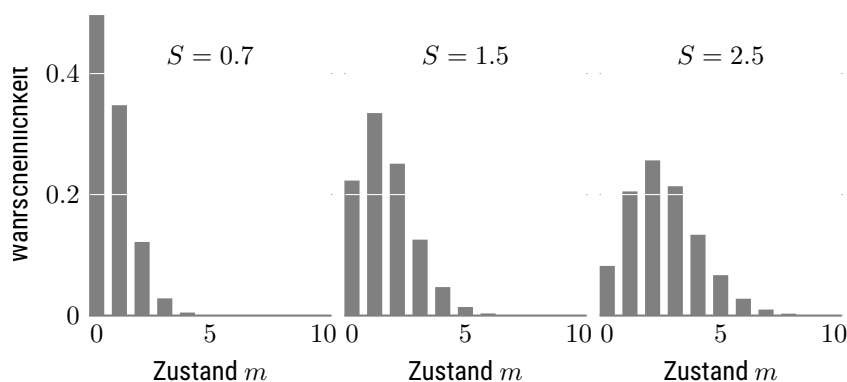


Abbildung 8.3: Der Kopplungsterm  $-AR$  im Potential des angeregten Zustandes  $e$  verschiebt das Minimum der Parabel zu größeren Werten von  $R$  und niedrigeren Werten des Potentials.

<sup>4</sup> Kuzmany definiert  $S$  als Wurzel des hier verwendeten  $S$ .

<sup>5</sup> Diese Notation ist schlampig in dem Sinne, dass die Bra-Wellenfunktion ein elektronischer angeregter Zustand ist, die Ket-Funktion ein elektronischer Grundzustand!

Abbildung 8.4: Poisson-Verteilungen

## Spin-Auswahlregeln und Termschema

Der elektronische Teil der Wellenfunktion in Gl. ?? kann wie immer noch weiter unterteilt werden in seinen räumlichen Anteil  $\phi^{\text{Raum}}$  und in den Spin-Anteil  $\phi^{\text{Spin}}$ . Der Dipol-Operator  $\hat{\mu}$  interagiert nicht mit dem Spin-Anteil. Somit

lässt sich das Übergangs-Matrix-Element schreiben als

$$D = \langle \chi_f | \chi_i \rangle \langle \phi_f^{\text{Spin}} | \phi_i^{\text{Spin}} \rangle \langle \phi_f^{\text{Raum}} | \hat{\mu} | \phi_i^{\text{Raum}} \rangle \quad (8.17)$$

Da die Spin-Wellenfunktionen orthogonal aufeinander sind, dürfen sich bei einem optischen Übergang die Spin-Quantenzahlen nicht ändern, also

$$\Delta S = 0 \quad (8.18)$$

Übergänge finden nur innerhalb eines 'Systems' statt, also nur zwischen Singulett-Zuständen und nur zwischen Triplett-Zuständen. Störungen wie beispielsweise die Spin-Bahn-Kopplung können diese Regel aufweichen. Man spricht dann von 'intersystem crossing'.

In Kapitel ?? hatten wir die Termschema zur Bezeichnung der Elektronen-Orbitale in der Form  $^3\Sigma_g^-$  eingeführt. Dies war in dieser Form nur für zwei-atomige Moleküle möglich. Allgemein bezeichnet man die Zustände daher mit S für Singulett und T für Triplett und nummeriert sie mit der Energie aufsteigend durch. Der Grundzustand ist typischerweise ein Singulett, also S0. Fluoreszenz ist der Übergang S1 nach S0. Der Übergang T1 nach S0 ist Spin-verboden. Dies bedeutet aber nur, dass die Übergangsrate von etwa 1/ns auf 1/μs bis 1/s abfällt. Solche Strahlung nennt man Phosphoreszenz. Lumineszenz ist der Oberbegriff für beides.

Unter Umständen überlappen hoch angeregte Schwingungsniveaus eines elektronisch niedrigen Zustands mit niedrigen Schwingungsniveaus eines höher angeregten Zustands gleicher Multiplizität<sup>6</sup>. In solchen Fällen kann der höhere elektronische Zustand in den niedrigeren übergehen. Diesen Prozess nennt man 'internal conversion'.

<sup>6</sup> gleicher Spin-Quantenzahlen

## Fluoreszenz

Fluoreszenz bezeichnet den Prozess, in dem ein Photon von einem Molekül emittiert wird. Dabei geht das Molekül von einem angeregten elektronischen Zustand in einen niedrigeren Zustand über. Der Prozess wird durch die selben Franck-Condon-Faktoren bestimmt und auch hier sind die Übergänge 'senkrecht', also bei unverändertem Kern-Kern-Abstand  $R$ .

Allerdings ist die Kopplung der Elektronen an das Lichtfeld ein schwacher Prozess. Dies hat bei der Absorption keinen besonderen Einfluss. Wenn kein Photon absorbiert wird, dann passiert eben nichts und das Molekül verbleibt weiter im Grundzustand mit  $\nu = 0$ . Vor der Emission ist das Molekül allerdings potentiell in einem Zustand mit  $\nu > 0$ . In einem solchen Fall kann das Molekül Energie abgeben und in den Schwingungs-Grundzustand des elektronisch angeregten Zustand relaxieren. Die Energie geht in diesen Fällen entweder an die Umgebung oder an andere Schwingungsmoden des Moleküls. In jedem Fall sind diese strahlungslosen Übergänge hin zu  $\nu = 0$  etwa um den Faktor 1000 schneller als die Emission eines Photons<sup>7</sup>. Fluoreszenz-Emission geschieht daher immer aus dem Zustand  $\nu = 0$ . Dies ist die Regel von Kasha.

<sup>7</sup> 1 Prozess pro 1 ps verglichen mit 1 Prozess pro 1 ns

## Spiegelregel

In Kombination mit den zwischen Absorption und Emission identischen Franck-Condon-Faktoren führt Kashas Regel dazu, dass das Fluoreszenz-Spektrum wie das an der zero-phonon line gespiegelte Absorptionsspektrum aussieht<sup>8</sup>. Wenn eine Schwingung mit der Frequenz  $\omega$  das Spektrum dominiert, dann liegen die Peaks im Spektrum bei

$$E_{abs,n} = E_{00} + n \hbar \omega \quad (8.19)$$

$$E_{fl,n} = E'_{00} - n \hbar \omega \quad (8.20)$$

Die Energie der zero phonon line  $E_{00}$  ist zunächst einmal in Absorption und Emission identisch. Hinzu kommt aber ggf. noch die Stokes-Verschiebung, wenn sich beispielsweise Lösemittel-Moleküle in der Umgebung des fluoreszierenden Moleküls umorientieren, je nach dem in welchem elektronischen Zustand das emittierende Molekül ist.

Nicht nur die spektralen Positionen, sondern auch die Amplitude der Peaks im Absorptionsspektrum  $A(\omega)$  und Fluoreszenzspektrum  $F(\omega)$  stehen in Beziehung zueinander. Der Grund dafür ist, dass die Einstein-Koeffizienten  $A_{12}$  und  $B_{21}$  miteinander verwandt sind, oder dass es nur ein Übergangsdipolmoment  $\mu$  gibt, das sowohl die Absorption als auch die Emission bestimmt. Man muss allerdings die Beziehung zwischen dem Übergangsdipolmoment  $\mu$  und den Spektren beachten<sup>9</sup>.

$$A(\omega) \propto \omega_{g,m \rightarrow e,n} |\langle \chi_n | \chi_m \rangle|^2 |\langle \phi_e^{\text{Raum}} | \hat{\mu} | \phi_g^{\text{Raum}} \rangle|^2 \quad (8.21)$$

$$F(\omega) \propto \omega_{e,n \rightarrow g,m}^3 |\langle \chi_m | \chi_n \rangle|^2 |\langle \phi_g^{\text{Raum}} | \hat{\mu} | \phi_e^{\text{Raum}} \rangle|^2 \quad (8.22)$$

Eigentlich ist das spektrale Integral über eine Linie in  $A(\omega)$  bzw.  $F(\omega)$  mit einem Übergang und damit einem Franck-Condon-Faktor verbunden. Das Integral hat man unter der Annahme einer Linienform aufgelöst. Dabei verbleibt ein Faktor  $\omega$  auf der rechten Seite von beiden Gleichungen. Das Fluoreszenzspektrum erhält einen zusätzlichen Faktor von  $\omega^2$  aufgrund der optischen Modendichte im dreidimensionalen Raum, wie es im Schwarzkörperspektrum und in der Beziehung zwischen den Einstein-Koeffizienten  $A_{12}$  und  $B_{12}$  auftritt. Alles zusammengenommen sollte man daher  $A/\omega$  und  $F/\omega^3$  vergleichen.

## Elektronische Spektren großer Moleküle

Große Moleküle mit vielen Kernen und Elektronen besitzen komplexe Spektren in den optischen Übergängen, insbesondere bei hochauflösender Spektroskopie in der Gasphase<sup>10</sup>. Man kann die beobachteten Spektren aber grob nach der Art, dem Ursprung der angeregten Elektronen klassifizieren.

**Bindende Elektronen** Wenn Elektronen angeregt werden, die besonders relevant für eine Bindung sind, dann führt dies oft zur Dissoziation, also dem Aufbrechen des Moleküls. Das Bindungspotential im elektronisch angeregten Zustand ist dann entweder selbst nicht mehr bindend, oder hat beispielsweise über die Schwingungszustände großen Überlapp mit einem anderen nicht-bindenden Potential. Dissoziation geschieht also nicht durch den direkten Übergang gebunden-frei, sondern über einen Zwischenschritt.

<sup>8</sup> Lakowicz2010.

<sup>9</sup> Parson.

<sup>10</sup> In diesem Fall kann man die Doppler-Verbreitungen nicht vernachlässigen bzw. muss ihren Einfluss eliminieren.

**Chromophore Gruppen** Ein Chromophor ist ein Farb-Träger. Manche Elektronen-Orbitale zeigen charakteristische Eigenschaften unabhängig davon, wie diese in ein großes Molekül eingebaut sind. Wenn diese Orbitale dann zu Fluoreszenz-Emission führen, dann nennt man sie chromophore Gruppen. Ein Beispiel sind einzelne Atome von Übergangsmetallen (Fe, Ti, Co). Diese zeigen nahezu atomare Spektren, auch wenn sie in größere Moleküle eingebaut sind. Ein anderes Beispiel ist die C=O Doppelbindung oder die C=C Doppelbindung. Diese haben ein charakteristische Absorptionsspektrum bei einer Wellenlänge von 290 nm bzw. 180 nm, unabhängig vom Rest des Moleküls.

**Delokalisierte Elektronen** Manchmal ist ein Elektronen-Orbital nicht eine Linearkombination von nur zwei Atom-Orbitalen, sondern es sind mehr Atome an dem Orbital beteiligt. Ein Elektron in einem solchen Orbital ist also nicht mehr an einem Ort, sondern über einen größeren Bereich delokalisiert. Wir hatten das in Kapitel ?? im Zusammenhang mit der Hückel-Methode besprochen. In Benzol beispielsweise wird die  $\sigma$ -Bindung aus den  $sp^2$ -Hybrid-Orbitalen aufgebaut. Die verbleibenden 6 Elektronen in den atomaren  $p_z$ -Orbitalen bilden ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronen-System, oft durch einen Kreis in der Mitte des 6-Rings dargestellt. Ein anderes Beispiel sind konjugierte Polymere, also alternierende Einfach- und Doppel-Bindungen in einer Kette von Kohlenstoffatomen. In solchen Fällen ist jedes beteiligte Elektron überall. Elektronen in einem solchen räumlich großen Orbital kann man ähnlich zu einem Teilchen im Kasten beschreiben. Das Orbital bildet das Kasten-Potential. Die Kettenlänge bestimmt die Kastenbreite und, da  $E \propto 1/L$ , die Lage der Energieniveaus. Lange Moleküle absorbieren und emittieren rötlich.



**Teil III**

**Festkörperphysik I**



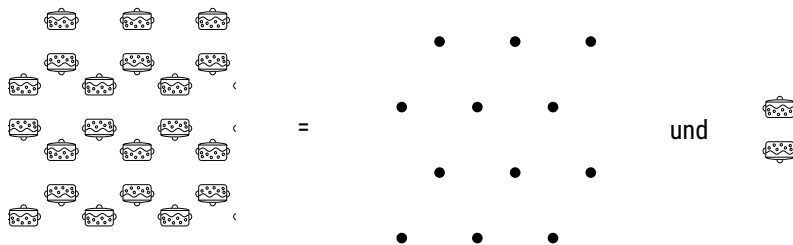
# Kapitel 9

## Kristallgitter

Markus Lippitz  
4. Januar 2021

### Ziele

- Sie können das Konzept von mathematischem Punktgitter und physikalischer Basis benutzen, um Strukturen wie die unten gezeigte zu beschreiben.
- Sie können die konventionelle Einheitszelle der häufigsten Bravais-Gitter erkennen und zeichnen, sowie die Wigner-Seitz-Zelle konstruieren.
- Sie können die verschiedenen Arten der Bindung in einem Festkörper erklären und dabei das Konzept der Madelung-Konstante verwenden.



### Überblick

Die Festkörperphysik demonstriert Lösungen für das Problem, ein System aus sehr viele Teilchen einfach zu beschreiben. In der Atomphysik haben wir einen Kern und im Wesentlichen ein Elektron betrachtet. Weitere Elektronen sind hinzugekommen, deren Wechselwirkung wurde aber quasi vernachlässigt. In der Molekülphysik hatten wir mehrere Atome, oft zwei, manchmal etwa 10. Wieder haben wir das System oft auf die Bewegung einer reduzierten Masse vereinfacht. Im Hückel-verfahren hatten wir eine Methode gesehen, mit der man viele Atome in einem Molekül behandeln kann. In der Festkörperphysik müssen aber nicht ein paar 10 oder 100 Atome, sondern etwa  $10^{23}$  Atome behandelt werden. Das Diagonalisieren einer Matrix dieser Kantenlänge ist sicherlich unpraktikabel.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

Die Festkörperphysik führt zu diesem Zweck Konzepte zur Behandlung sehr großer Systeme ein. Aus meiner Sicht sind die wesentlichen Konzepte

- das Kristallgitter
- der reziproke Raum als Fourier-Transformierte des Kristallgitters
- das Quasi-Teilchen als Anregung eines Vielteilchen-Systems, die sich wie ein Teilchen benimmt
- die Dispersionsrelation als Energie-Impuls-Darstellung, die zur Bandstruktur führt

In den folgenden vier Kapiteln werden wir diese Konzepte anhand der Kerne in einem Festkörper einführen und deren Effekte diskutieren. Im nächsten Semester in der Festkörperphysik II werden dann Effekte der Elektronen in Festkörpern besprochen werden. Dies ist dann auch das 'modernste' Kapitel der kanonischen Experimentalphysik mit Effekten wie der Supraleitung und dem Quanten-Hall-Effekt.

Wir betrachten hier und im Wesentlichen auch im nächsten Semester nur kristalline, also periodische Festkörper. Man kann die Festkörperphysik als Untermenge der Physik der kondensierten Materie betrachten, in der dann auch amorphe, also nicht-kristalline Festkörper sowie Flüssigkeiten, Gläser und Polymere betrachtet werden. Dies ist dann Thema von Spezialveranstaltungen im Master-Studiengang.

In diesem Kapitel werden wir die Idee eines Kristallgitters einführen und Methoden zu seiner Beschreibung besprechen. Das sind sozusagen die 'Vokabeln', die wir für die folgenden Kapitel benötigen.

## Bravais-Gitter

Eine Kristallstruktur besteht aus einem mathematischen Punktgitter und einer Basis, die die Physik in Form von einem oder mehreren Atomen beinhaltet. Man kann sich die Basis als Kachel vorstellen, die entsprechend dem Muster des Punktgitters angeordnet wird. Wie wir sehen werden ist dabei die Wahl der Basis nicht eindeutig. Zunächst betrachten wir nur das mathematische Punktgitter. Dies trägt den Namen von Auguste Bravais.

Ein dreidimensionales (mathematische) Gitter ist eine Anordnung von (mathematischen) Punkten im Raum, die translationsinvariant ist unter jeder Translation  $\mathbf{T}$

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (9.1)$$

wobei die  $n_i$  beliebige ganze Zahlen sind und die *Basis-Vektoren*  $\mathbf{a}_i$  nicht alle in einer Ebene liegen. Das 'Basis' in diesen Basis-Vektoren hat nichts mit der oben genannten Basis zu tun, die die Physik beinhaltet. Ein beliebiger Vektor aus der Menge der möglichen Translationen  $\mathbf{T}$  wird als *Gittervektor* bezeichnet. Die Länge der Basis-Vektoren  $\mathbf{a}_i$ , also  $a_i$ , wird *Gitterkonstante* genannt.

Die Wahl der Basis-Vektoren  $\mathbf{a}_i$  ist bei gegebenem Punktgitter nicht eindeutig. Zum einen sind Linearkombinationen von Basis-Vektoren ebenfalls möglich, zum anderen verlangt unsere Definition von  $\mathbf{T}$  nicht, dass *jeder* Gitterpunkt durch die Translation  $\mathbf{T}$  erreicht werden muss.  $\mathbf{a}'_i = 2\mathbf{a}_i$  ist also

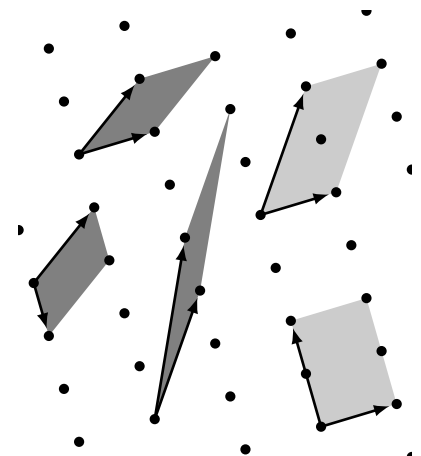


Abbildung 9.1: Primitive (dunkelgrau) und nicht-primitive (hellgrau) Basis-Vektoren und Einheitszellen.

ebenfalls möglich. Wir grenzen die Wahl etwas ein, indem wir das durch die Basis-Vektoren  $\mathbf{a}_i$  definierte Volumen betrachten. Dies ist die *Elementarzelle* oder *Einheitszelle*. Basis-Vektoren, die das kleinste Volumen aufspannen, nennt man *primitiven Basis-Vektoren* bzw. deren Volumen die *primitive Einheitszelle*. Diese Einheitszelle beinhaltet nur einen Gitterpunkt.<sup>1</sup> Allerdings sind auch die primitiven Basis-Vektoren immer noch nicht eindeutig. Wir werden weiter unten in der Wigner-Seitz-Zelle eine eindeutig definierte primitive Einheitszelle kennenlernen.

Wenn also die  $\mathbf{a}_i$  primitive Basis-Vektoren sind, dann sind *alle* Punkte des Gitters durch

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (9.2)$$

mit ganzzahligen  $n_i$  beschrieben. Eine äquivalente Definition des Bravais-Gitters ist, dass Anordnung und Orientierung der Gitterpunkte von jedem Gitterpunkt aus gesehen gleich aussieht.

## Klassifizieren von Bravais-Gittern durch deren Symmetrie

Wieviel verschiedene Punktgitter kann es im dreidimensionalen Raum geben? Ein Gitter gilt dann als 'verschieden', wenn es eine andere Symmetrie besitzt. Einfach alle Achsen skalieren ändert nichts Relevantes. Mögliche Symmetrie-Operationen sind die oben eingeführten Translationen  $\mathbf{T}$ . Eine andere Art von Symmetrie-Operationen lässt einen einzelnen Gitterpunkt unverändert. Die Menge dieser Operationen nennt man *Punktgruppe* und ist Teil der Gruppentheorie.

**Drehung** Was ist der kleinste Winkel  $\phi$ , um den man ein Gitter drehen kann, so dass es wieder in sich über geht? Dieser Winkel wird in der Form  $\phi = 2\pi/n$  als Zähligkeit  $n$  notiert<sup>2</sup>. Es können nur Werte  $n = 1, 2, 3, 4$  und  $6$  auftreten. Auch im Zweidimensionalen gibt es keine Kacheln mit 5, 7 oder 8 Ecken.

<sup>1</sup> Wenn man Punkte an Seiten, Ecken, Kanten der Einheitszelle anteilig rechnet.

<sup>2</sup> Dies ist die Notation nach Hermann-Mauguin. Alternativ gibt es auch die nach Schoenflies, hier  $C_1, C_2$  etc.

**Spiegelung** Bei der Spiegelung an einer Ebene wird nicht nur ein Punkt sondern eine ganze Ebene, in der er liegt, festgehalten. Diese Symmetrie wird durch ein  $m$  gekennzeichnet, wenn die Drehachse in dieser Spiegel-Ebene liegt, und durch  $/m$ , wenn die Drehachse senkrecht auf der Spiegel-Ebene steht.

**Inversion** Die Punktspiegelung wird durch  $\bar{1}$  gekennzeichnet.

**Drehinversion** Dies ist eine hilfreiche zusammengesetzte Symmetrie-Operation aus einer Drehung und anschließender Inversion, die durch die Zähligkeit mit Überstrich, also beispielsweise  $\bar{3}$  dargestellt wird.

Auf Basis der Dreh-Symmetrie<sup>3</sup> können die mathematischen Punkt-Gitter in sieben Klassen unterteilt werden, die sogenannten Kristallsysteme. Im kubischen System gibt es also 4 Rotationsachsen mit jeweils dreizähliger Symmetrie, die vier Raumdiagonalen des Würfels. Die anderen Symmetrie-Operationen werden eine Rolle spielen, wenn wir eine Basis an das mathematische Gitter binden.

<sup>3</sup> Hunklinger2014.

Kristallsystem	Symmetrie	Gitterkonstante	Winkel
triklin	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklin	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
orthorhombisch	22	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	4	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonal	6	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
trigonal	3	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
kubisch	3333	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabelle 9.1: Die sieben Kristallsysteme. Der Winkel  $\alpha$  wird von  $\mathbf{a}_2$  und  $\mathbf{a}_3$  eingeschlossen, etc.

Man kann die sieben Kristallsysteme weiter unterteilen<sup>4</sup> durch Hinzunehmen der Translationssymmetrie  $\mathbf{T}$ . Effektiv bedeutet dies, dass wo möglich weitere Gitterpunkte hinzugefügt werden, wobei aber die Rotationssymmetrie der Kristallsysteme erhalten bleibt. Dies führt auf die 14 Bravais-Gitter, die in Abbildung 1.2 gezeigt sind. Es ist die Leistung von Auguste Bravais zu erkennen, dass es genau diese und keine weiteren mathematischen Punktgitter gibt. Gitter ohne zusätzliche Punkte werden primitiv genannt, die mit hinzugefügten Punkten basis-, flächen- oder raum-zentriert. Diese Punkte sind natürlich ebenfalls Gitterpunkte, völlig äquivalent zu den an den Ecken gezeichneten Punkten. Alle Punkte sind gleich. Man könnte für die Zeichnung einen anderen Satz Punkte aus der unendlichen Menge der Gitterpunkte herausgreifen, und dann könnten diese Punkte an den Ecken der Darstellung liegen. Damit sind die gezeigten Strukturen, die *konventionellen Einheitszellen*, nur im Fall der primitiven Gitter auch primitive Einheitszellen, ansonsten gewöhnliche Einheitszellen.

<sup>4</sup> Bergmann-Schaefer-FK; AshcroftMermin2013.

## Die Basis

Während das Gitter ein mathematisches Konstrukt ist, eine symmetrische Anordnung von mathematischen Punkten im dreidimensionalen Raum, kommt durch die *Basis* die Natur ins Spiel. Die Basis beschreibt die Position der Atome relativ zum Gitterpunkt. Es kann dabei ein oder mehrere Atome in einer Basis sein. Die Position des Atoms  $j$  relativ zum zugehörigen Gitterpunkt ist dann

$$\mathbf{r}_j = x_{1,j}\mathbf{a}_1 + x_{2,j}\mathbf{a}_2 + x_{3,j}\mathbf{a}_3 \quad (9.3)$$

mit  $0 \leq x_{i,j} \leq 1$ . Die Lage der Atome in der Basis relativ zu 'ihrem' Gitterpunkt ist nicht eindeutig, da die Gitterpunkte ja mathematische Konstrukte und daher nicht messbar sind.

Die Symmetrie der Basis hat einen Einfluss auf die Symmetrie des Kristalls. Die sieben Kristallsysteme des mathematischen Gitters werden 32 kristallographische Punktgruppen, wenn also Translationssymmetrie unberücksichtigt bleibt. Diese unterscheiden sich dann in den anderen oben genannten Symmetrie-Operationen. Wenn wieder die Translationssymmetrie mit berücksichtigt wird ergeben sich 230 kristallographische Raumgruppen.

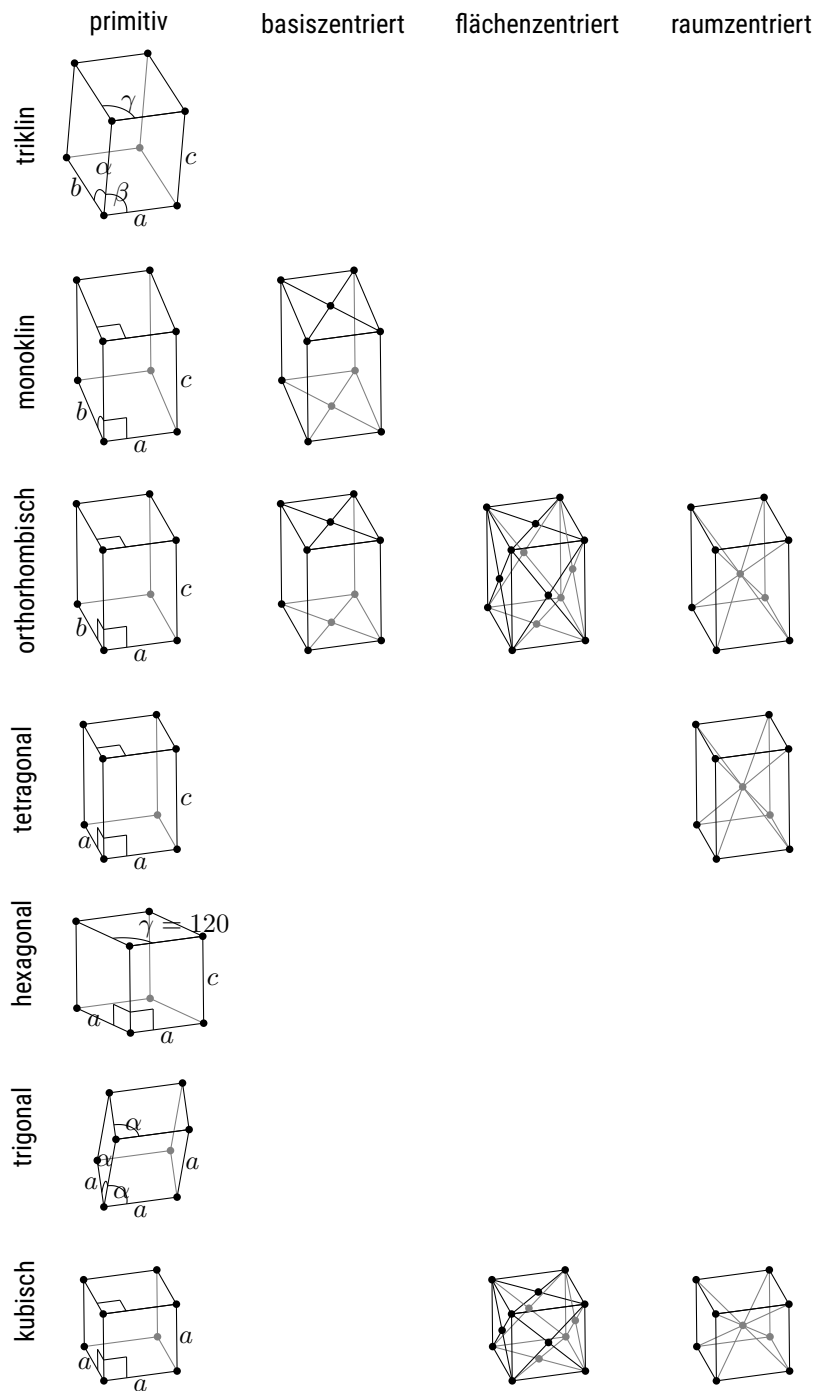


Abbildung 9.2: Die 14 Bravais-Gitter. Gezeigt sind die konventionellen Einheitszellen, die die Symmetrie des Gitters möglichst gut wiedergeben, aber im Falle der zentrierten Gitter nicht primitiv sind.

## Beispiel: Honigwaben-Gitter

Als Beispiel betrachten wir ein zweidimensionales Honigwaben-Gitter wie in nebenstehender Abbildung gezeigt. Dieses Gitter ist kein Bravais-Gitter, auch wenn es sehr symmetrisch aussieht. Zwei benachbarte Gitter-Punkte unterscheiden sich darin, wie das Gitter in ihrer Umgebung orientiert ist. Das Honigwaben-Gitter ist ein dreizählig rotationssymmetrisches Gitter mit einer zwei-atomigen Basis. Mit dieser Wahl ist das Gitter translationsinvariant. Die Lage der Atome in der Basis relativ zu 'ihrem' Gitterpunkt ist nicht eindeutig. Die Skizze zeigt verschiedene Möglichkeiten.

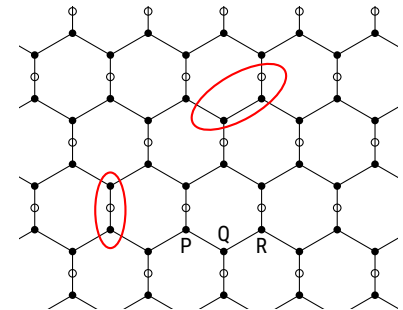


Abbildung 9.3: Honigwaben-Gitter

## Die Wigner-Seitz-Zelle

Die Wahl der primitiven Einheitszelle ist nicht eindeutig. Mit der Wigner-Seitz-Zelle gibt es eine Konstruktionsvorschrift, mit der man immer auf eine eindeutige primitive Einheitszelle kommt.

Man wähle einen Gitterpunkt und konstruiere Verbindungslinien zu allen benachbarten Punkten. Auf diese Linien errichte man Mittelsenkrechten (im zweidimensionalen) bzw. eine zur Linie senkrechte Ebene in der Mitte der Linie (im dreidimensionalen). Durch diese Mittelsenkrechten bzw. Mittelebenen wird eine Fläche bzw. ein Volumen eingeschlossen, das den Startpunkt beinhaltet. Dies ist die Wigner-Seitz-Zelle.

Diese Zelle ist primitiv, da sie nur einen Gitterpunkt beinhaltet. Sie hat außerdem die gleiche Symmetrie wie das Gitter selbst. Die Konstruktionsvorschrift ist unabhängig von der konkreten Wahl der Gittervektoren. Die Abbildungen zeigen als Beispiel die Konstruktion in einem schiefwinkligen zweidimensionalen Gitter sowie die Wigner-Seitz-Zelle des kubisch-raumzentrierten Gitters.

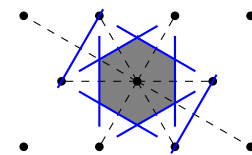


Abbildung 9.4: Konstruktion der Wigner-Seitz-Zelle in 2D.

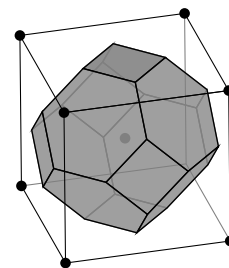


Abbildung 9.5: Die Wigner-Seitz-Zelle des raum-zentrierten kubischen Gitters.

## Wichtige Kristallstrukturen

**NaCl** Kristallines NaCl besteht aus einem flächen-zentrierten kubischen Gitter (engl: face-centered cubic, fcc). Schon weil es zwei verschiedene Atome sind muss es eine Basis mit mindestens zwei Atomen geben. Hier sind es genau zwei Atome, beispielsweise mit  $\text{Na}^+$  im Ursprung und  $\text{Cl}^-$  im Zentrum der konventionellen Einheitszelle, also bei

$$\mathbf{r}_{Cl} = \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3) \quad (9.4)$$

wenn die  $\mathbf{a}_i$  so gewählt sind, dass sie die konventionelle Einheitszelle aufspannen, also kartesisch sind. Dies ist auch die Struktur von LiF, MgO, CaTe.

**CsCl** Dies ist ein primitives kubisches Gitter (engl. simple cubic, sc), ebenfalls mit einer zwei-atomigen Basis mit

$$\mathbf{r}_{Cl} = \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3) \quad (9.5)$$

Dies ist auch die Struktur von CsI, TlBr.

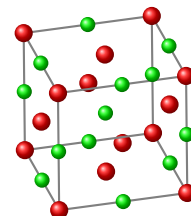


Abbildung 9.6: Kristallstruktur von NaCl.

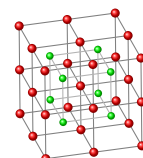


Abbildung 9.7: Kristallstruktur von CsCl.



Fe Eisen bildet ein kubisch-raumzentriertes Gitter (engl. body-centered cubic, bcc) mit nur einem Atom in der Basis.

Diamant Kohlenstoff-Atome in einem Diamant-Kristall bilden ein fcc-Gitter (face-centered cubic), aber ebenfalls mit einer zwei-atomigen Basis. Eine Basis kann also auch identische Atome beinhalten. Die Positionen sind der Ursprung sowie um ein Viertel der Raum-Diagonalen verschoben in der konventionellen Einheitszelle, als

$$\mathbf{r}_{C_1} = 0 \quad (9.6)$$

$$\mathbf{r}_{C_2} = \frac{1}{4} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3) \quad (9.7)$$

Die Atome sind untereinander in der tetraederförmigen Bindung der  $sp^3$ -Hybridisierung verbunden. Dies ist auch die Struktur von Si, Ge.

ZnS Zinkblende (ZnS) hat die gleiche Struktur wie Diamant. Jede Atomsorte bildet für sich ein fcc-Gitter. Gegeneinander sind die Gitter um ein Viertel der Raum-Diagonalen verschoben. Dies ist auch die Struktur von CdTe, GaAs, InP.

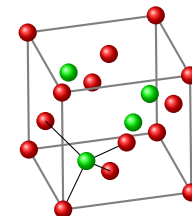


Abbildung 9.8: Kristallstruktur von Diamant (beide Atomsorten identisch) und Zinkblende (Atomsorten verschieden). Die Atome sind jeweils tetragonal gebunden, wie in dem Beispiel gezeigt.

## Dichteste Kugelpackung

Man kann die Atome in einem Kristallgitter durch harte Kugeln ersetzen und dabei den Kugeldurchmesser maximal wählen, also so, dass die Kugeln sich berühren. Welcher Volumenanteil des Kristalls wird nun durch Kugeln ausgefüllt? Die maximale Packungsdichte ist

$$\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74\% \quad (9.8)$$

Um diese Packungsdichte zu erreichen, liegen die Kugeln in der untersten Lage A in einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter. Jede Kugel ist also von fünf Nachbarn umgeben. In der nächsten Lage B liegen die Kugeln in den Mulden, die sich zwischen den unteren Kugeln bilden. Die Größe der Kugeln erzwingt, dass nur jeder zweite Mulde besetzt wird. Dies ist wieder ein zweidimensionales hexagonales Gitter. Für die dritte Lage gibt es zwei Möglichkeiten: entweder man besetzt die Mulden, die den Positionen in Lage A entsprechen, oder man besetzt die Mulden, die weder von der Lage A noch von der Lage B eingenommen werden. Im ersten Fall spricht man von der ABAB-Stapelfolge, im zweiten von der ABCABC-Folge.

Welchen Bravais-Gittern entsprechen diese Folgen? Die Folge ABCABC bildet ein flächen-zentriert kubisches Gitter (fcc). Die Raumdiagonale der Einheitszelle steht senkrecht auf den Ebenen A, B und C. Diese Packung wird daher auch 'cubic closed packing' (ccp) genannt. Die Folge ABAB nennt man 'hexagonal closed packing' (hcp), weil sie ein (dreidimensionales) hexagonales Bravais-Gitter mit einer zwei-atomigen Basis bildet (mit  $c = a\sqrt{8/3}$ , siehe Abb. 1.2). Eine Kugel ist dabei am Ursprung der konventionellen Einheitszelle, die zweite bei

$$\mathbf{r}_{S_2} = \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3 \quad (9.9)$$

wobei die  $\mathbf{a}_i$  die konventionelle Einheitszelle aufspannen.

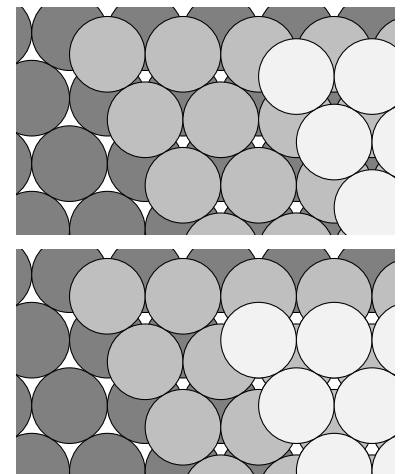


Abbildung 9.9: ABC-Stapelfolge (oben) und ABA-Folge (unten).

Die kubische dichteste Kugelpackung wird beispielsweise von Au und Ag realisiert, die hexagonal dichteste Kugelpackung von Cd oder Mg. Es finden sich auch komplexere Abfolgen der Positionen A, B und C. Metalle aus der Gruppe der seltenen Erden bilden beispielsweise ABACABAC.

## Bindungen in Festkörpern

Wie bei den Molekülen sind es auch in den Festkörpern die Elektronen der Atome, die die Bindung bewirken. Man kann die verschiedenen Bindungen also nach der Verteilung der Elektronen unterscheiden. Im Gegensatz zu Molekülen bilden sich Festkörper auch aus Atomen mit abgeschlossenen Schalen. Die schwache van-der-Waals-Kraft bildet beispielsweise Edelgaskristalle bei niedrigen Temperaturen. In Ionenkristallen wird ein Elektron transferiert und die Coulomb-Anziehung bestimmt die Bindung. Die kovalente Bindung in Festkörpern ist analog zur der in Molekülen. Als Extremfall gibt es die metallische Bindung, bei der manche Elektronen über den ganzen Kristall gleichmäßig verteilt sind und ein freies Elektronengas bilden. Ein Sonderfall ist die Wasserstoff-Brückenbindung, die aber in der Biologie eine große Rolle spielt. Im Folgenden werden wir die für uns neuen Bindungen besprechen.

### Van-der-Waals-Bindung

Die Van-der-Waals-Bindung ist sehr schwach (meV pro Atom), aber immer vorhanden. Sie wird also nur dann sichtbar, wenn andere Bindungskräfte nicht zum Tragen kommen, beispielsweise in Kristallen von Edelgas-Atomen.

Die Verteilung der Elektronen um einen Atomkern ist kein starres Gebilde. Die Elektronendichte-Verteilung fluktuiert und in einem Augenblick kann es ein netto Dipolmoment  $\mathbf{p}_1$  bei Atom 1 geben. Dieses Dipolmoment ist verknüpft mit einem elektrischen Feld, dessen Amplitude  $E_1 \propto p_1/r^3$  ist.<sup>5</sup> Ein Atom 2 in der Entfernung  $r$  wird dann durch dieses Feld polarisiert und es bildet sich ein induziertes Dipolmoment  $p_2 = \alpha E_1 \propto 1/r^3$ . Das Wechselwirkungspotential  $\phi(r)$  ist damit das Potential von  $\mathbf{p}_2$  im Feld  $\mathbf{E}_1$ ,

$$\phi(r) = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_1 \propto -\frac{B}{r^6} \quad (9.10)$$

wobei die Konstante  $B$  positiv und für das jeweilige Element charakteristisch ist.

Bei kleinen Atom-Atom-Abständen kommt die abstoßende Kraft aufgrund des Pauli-Verbots hinzu. Oft modelliert man sie als  $A/r^{12}$ . Insgesamt ergibt sich damit das *Lenard-Jones-Potential*

$$\phi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} = 4\epsilon \left[ \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right] \quad (9.11)$$

wobei  $\epsilon$  die Tiefe und  $\sigma$  den Nulldurchgang des Potentials, sozusagen den Radius des Atomrumpfes, bestimmt. Der Gleichgewichtsabstand ist  $r_0 = 2^{1/6}\sigma \approx 1.12\sigma$ .

In einem Kristall wirkt dieses Potential zwischen allen Paaren von Atomen, also ist die Bindungsenergie

$$U_B = \frac{1}{2} \sum_{m,n} \phi_{n,m} = 2N\epsilon \sum_{m=1, \neq n}^N \left[ \frac{\sigma_{nm}^{12}}{r_{nm}^{12}} - \frac{\sigma_{nm}^6}{r_{nm}^6} \right] \quad (9.12)$$

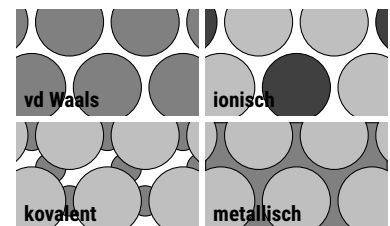


Abbildung 9.10: Skizzenhafte Darstellung der Bindungstypen im Unterschied der Verteilung der Elektronen.

<sup>5</sup> Die Richtungsabhängigkeit ignorieren wir hier.

Der Faktor  $1/2$  kommt daher, dass man in der ersten Summe alle Bindungs-Paare doppelt zählt. Die zweite Summe läuft nur noch über einen Summanden, da der Kristall translationsinvariant ist und es daher ausreicht, von einem Atom ausgehend alle Bindungen zu betrachten.

Dies lässt sich weiter vereinfachen, in dem man den Atom-Atom-Abstand  $r_{nm}$  schreibt als  $r_{nm} = \rho_{nm} a$  mit der Gitterkonstanten  $a$  im kubischen flächenzentrierten (fcc) Gitter:

$$U_B = 2N\epsilon \left[ \frac{\sigma^{12}}{a^{12}} \sum_{m=1, \neq n}^N \frac{1}{\rho_{nm}^{12}} - \frac{\sigma^6}{a^6} \sum_{m=1, \neq n}^N \frac{1}{\rho_{nm}^6} \right] \quad (9.13)$$

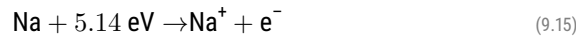
$$\approx 2N\epsilon \left[ 12.13 \frac{\sigma^{12}}{a^{12}} - 14.45 \frac{\sigma^6}{a^6} \right] \quad (9.14)$$

Das Minimum der Bindungsenergie im Kristall findet sich nun bei  $r_0 \approx 1.09\sigma$ , also etwas näher als im vd-Waals-Molekül. Dieser Wert wird auch experimentell für die schwereren Edelgasatome gefunden.

## Ionische Bindung

Bei der Ionischen Bindung dominiert die Coulomb-Anziehung zwischen unterschiedlich geladenen Ionen. Die van-der-Waals-Wechselwirkung vernachlässigen wir also. Am Beispiel von NaCl diskutieren wir die einzelnen Beiträge zur Bindungsenergie.

Zunächst müssen wir beide Atome ionisieren



Wir müssen also netto 1.53 eV aufwenden, um ein Ionenpaar herzustellen.

Dann bringen wir die beiden Ionen aus dem Unendlichen zusammen, bis zum experimentell gefundenen Bindungsabstand von  $R_0 = 2.81 \text{ \AA}$ . Die Coulomb-Energie bei diesem Abstand beträgt -5.1 eV. Insgesamt gewinnen wir also durch Bildung eines NaCl-Moleküls 3.57 eV. Dabei ist aber der abstoßende Teil des Bindungspotentials und die Wechselwirkung mit allen anderen Ionen des Kristalls noch nicht berücksichtigt.

Analog zur van-der-Waals-Wechselwirkung setzen wir also wieder als Potential zwischen einem Paar von Ionen an

$$\phi(r_{nm}) = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{nm}} + \frac{B}{r_{nm}^{12}} \quad (9.17)$$

Das wechselnde Vorzeichen berücksichtigt die abwechselnd anziehende und abstoßende Wechselwirkung, je nach Ladung des Ions. Wir bilden wieder die Summe über alle Paare

$$U_B = N \sum_{m \neq n} \phi(r_{nm}) = N \sum_{m \neq n} \phi(\rho_{nm} a) \quad (9.18)$$

wobei  $N$  nun die Anzahl der Ionen einer Sorte bezeichnet und so der Faktor 2 überflüssig wird. Wir haben wieder die Abstände durch die Gitterkonstante ausgedrückt. Nun machen wir die Annahme, dass die Abstoßende Wechselwirkung kurzreichweitig ist und nur  $z$  Ionen im Abstand  $a$  beitragen. Damit

wird

$$U_B = +z \frac{B}{a^{12}} - N \sum_{m \neq n} \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \rho_{nm} a} \quad (9.19)$$

$$= +z \frac{B}{a^{12}} - N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \alpha \quad (9.20)$$

mit der *Madelung-Konstante*  $\alpha$

$$\alpha = \sum_{m \neq n} \frac{\pm}{\rho_{nm}} \quad (9.21)$$

Die Madelung-Konstante hängt nur von der Art des Gitters ab. Ihre Berechnung erfordert allerdings ein paar Tricks, da die Reihe insbesondere im Dreidimensionalen nicht gut konvergiert.

Am Gleichgewichts-Abstand ist die Ableitung nach der Gitterkonstante Null, wodurch sich  $B$  bestimmen lässt. Damit ergibt sich für die Bindungsenergie pro Ion einer Sorte

$$\frac{U_B}{N} = \frac{e^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{12}\right) = U_{\text{Coulomb}} \alpha \left(1 - \frac{1}{12}\right) \quad (9.22)$$

Für NaCl ergibt sich so ein Wert von -8.25 eV, nah am experimentell gefundenen Wert von -8.15 eV.

kubisch flächen-z.  $\alpha \approx 1.747$

kubisch raum-z.  $\alpha \approx 1.763$

Diamant  $\alpha \approx 1.64$

Abbildung 9.11: Die Madelung-Konstante  $\alpha$  hängt nur schwach vom Gitter-Typ ab.

## Wasserstoffbrückenbindung

In einer Wasserstoffbrückenbindung bildet ein Wasserstoff-Atom nicht eine kovalente Bindung zu einem anderen Atom, sondern zu zwei Atomen. Dies ist natürlich keine gewöhnliche kovalente Bindung. Dazu fehlt dem Wasserstoff Bindungselektron.

Die Wasserstoffbrückenbindung entsteht, wenn das H-Atom stark kovalent an einen Bindungspartner gebunden ist. Bei geht das Elektron des H-Atoms fast vollständig auf den Partner über und es verbleibt quasi ein Proton. Dies wirkt anziehend auf andere negativ geladene Bindungspartner. Aus räumlichen Gründen<sup>6</sup> kann jeweils nur ein weiterer Bindungspartner wechselwirken. Die Bindung ist daher auch oft asymmetrisch, also A—H—B. Typische Bindungsenergien sind 0.2 eV, bei HF kann aber auch 1.6 eV erreicht werden.

Diese Bindung spielt in der Biologie eine große Rolle. Proteine sind typischerweise durch viele Wasserstoffbrückenbindung verbunden. Jede einzelne Bindung ist schwach, nicht viel stärker als  $k_B T$ , und kann so einfach geöffnet werden, um eine Funktionalität zu erzeugen. Gleichzeitig sind alle Bindungen zusammen stark, ähnlich einem Klettverschluss.

<sup>6</sup> Das Proton ist viel kleiner als alle Atome mit Elektronen

# Kapitel 10

## Das reziproke Gitter

Markus Lippitz  
18. Januar 2021

### Ziele

- Sie können das Konzept des reziproken Raums und die Streutheorie benutzen, um Beugungsbilder wie das untenstehende zu erklären und daraus Eigenschaften des Gitters zu bestimmen.
- Sie können in der Darstellung von Eigenschaften wie beispielsweise der Streudichte zwischen Realraum und reziprokem Raum wechseln, also die Fourier-Transformation intuitiv anwenden.

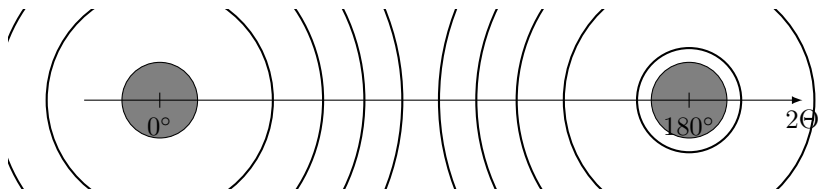


Abbildung 10.1: Skizze des Beugungsbilds in einem Pulver-Diffraktometer nach Debye-Scherrer.

### Wie miss man das?

In einem Pulver-Diffraktometers nach Debye-Scherrer wird ein Pulver einer kristallinen Substanz von einem monochromatischen Röntgenstrahl durchleuchtet. Die gebeugte Strahlung wird von einem Film detektiert, der in einem Ring um die Probe liegt. Daher sind im Film bei  $0^\circ$  und  $180^\circ$  Aussparungen, um den Röntgenstrahl durchzulassen. Es finden sich konzentrische elliptische Linien mit jeweils konstantem Ablenkwinkel, der  $2\theta$  genannt wird.

Dieses Verfahren ist einfacher als das historisch ältere Laue-Verfahren, in dem ein einziger, homogener Kristall als beugendes Element verwendet wird. Im Pulver sind alle Orientierungen des Kristalls zum einlaufenden Strahl vorhanden. Wie wir unten bei der Ewald-Kugel sehen werden ist es eher unwahrscheinlich, dass die Kombination von Wellenlänge, Einfallsrichtung und Gitter zu konstruktiver Interferenz führt. Im Laue-verfahren muss der Kristall daher passend orientiert werden und / oder Röntgenstrahlung mit einem breiten Spektrum verwendet werden.

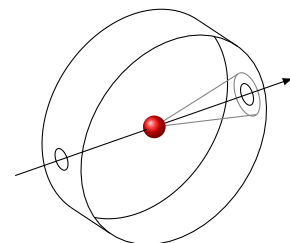


Abbildung 10.2: Skizze eines Pulver-Diffraktometers nach Debye-Scherrer.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Der in diesem Kapitel vorgestellte Formalismus ist nicht auf die Beugung von Röntgenstrahl beschränkt. Man kann völlig analog auch sichtbares Licht, Elektronen oder Neutronen beugen. Der Zusammenhang zwischen Energie pro Teilchen und Wellenlänge unterscheidet sich. Kurze Wellenlängen sind mit massereichen Teilchen bei niedrigeren Energien zu erreichen. Auch kann man durch die Wahl des Strahls entscheiden, ob man die Verteilung der Elektronen (Röntgenstrahlen) oder der Kerne (Neutronenstrahlen) untersucht.

## Grundidee der Streutheorie

Wie wechselwirkt eine Welle mit einer gegebenen Anordnung von Objekten? Diese Frage beantwortet die Streutheorie. In diesem Abschnitt bleiben wir allgemein, spezifizieren weder die Art der Welle (Licht, Elektronen, Neutronen), noch die Art der Objekte (Spalte, Elektronen, Kerne). Die Nomenklatur folgt **Hunklinger2014**.

Eine ebene, hier der Einfachheit halber skalare Welle  $A(t)$  also

$$A(t) = A_0 e^{-i(\omega_0 t - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})} \quad (10.1)$$

wird durch die Amplitude  $A_0$ , Kreisfrequenz  $\omega_0$  und Wellenvektor  $\mathbf{k}_0$  beschrieben. Diese Welle fällt auf das punktförmige Streuzentrum im Ursprung des Koordinatensystems und erzeugt dort eine auslaufende Kugelwelle der Form

$$A_Z(t) = \frac{\tilde{A}}{R} e^{-i(\omega_0 t - k_0 R)} \quad (10.2)$$

wobei die Kugelwelle nur noch vom Abstand  $R = |\mathbf{R}|$  zum Kugelmittelpunkt und dem Betrag  $k_0 = |\mathbf{k}_0|$  des Wellenvektors abhängt. Die Amplitude  $\tilde{A}$  hängt von der Effizienz des Prozesses ab.

Eine ausgedehnte Probe besteht damit aus vielen Streuzentren, deren Dichte als *Streudichte*  $\rho(\mathbf{r})$  bezeichnet wird. Allerdings muss man die Phasendifferenz der einzelnen Wellen beachten, wenn man über viele Streuzentren integriert. Für zwei Streuzentren, eines im Ursprung, das andere bei  $\mathbf{r}$ , findet man durch geometrische Überlegungen die Phasendifferenz

$$\Delta\phi = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r} \quad (10.3)$$

wenn  $\mathbf{k}$  der Wellenvektor der auslaufenden gestreuten ebenen Welle ist.<sup>1</sup> Nun machen wir die Annahme, dass die Probe klein ist gegenüber  $R$ . Wir interessieren uns für die gestreute Welle also erst in einem Abstand der so groß ist, dass unabhängig von Ort des Streuzentrums alle Teilwellen mit der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  am gleichen Ort ankommen. Auch nehmen wir wie quasi immer in der Streutheorie an, dass jede Welle nur einmal gestreut wird. Dies ist die Born'schen Näherung. Damit wird die gestreute Welle

$$A_S(t) = \frac{\tilde{A}}{R} e^{-i(\omega_0 t - k_0 R)} \int_{V_{\text{Probe}}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} dV \quad (10.4)$$

$$= \frac{\tilde{A}}{R} e^{-i(\omega_0 t - k_0 R)} \mathcal{A}(\mathbf{K}) \quad (10.5)$$

mit der *Streumplitude*

$$\mathcal{A}(\mathbf{K}) = \int_{V_{\text{Probe}}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} dV = \mathcal{FT}\{\rho(\mathbf{r})\} \quad (10.6)$$

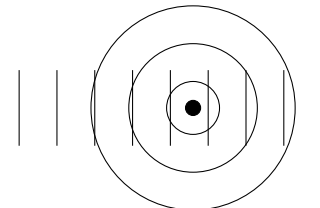


Abbildung 10.3: Skizze Streuung am Punkt

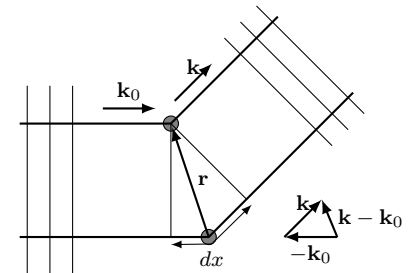


Abbildung 10.4: Skizze zur Wegdifferenz  $dx = \Delta\phi/|\mathbf{k}| = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}/|\mathbf{k}|$  bei zwei Streuzentren.

<sup>1</sup> Die Kugelwelle von oben lässt sich als Integral über ebene Wellen in alle Raumrichtungen schreiben.

und dem *Streuvektor*  $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ . In Streuexperimenten misst man also die Fourier-Transformierte der Streudichte. Dies gilt sowohl für die Beugung am Doppelspalt wie für die Beugung von Röntgen-Strahlen an der Elektronenverteilung in einem Kristall.

## Das reziproke Gitter

Wenn die Elektronendichte im Kristall schon als Streudichte via Fourier-Transformation das Beugungsbild als Streuamplitude ergibt, dann kann man sich auch gleich die Fourier-Transformierte beispielsweise der Elektronendichte anschauen.

Die Streudichte  $\rho(\mathbf{r})$  ist wie alle Eigenschaften eines Kristalls gitterperiodisch, also

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \rho(\mathbf{r} + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) \quad (10.7)$$

mit  $n_i$  ganzen Zahlen und  $\mathbf{a}_i$  primitiven Einheitsvektoren. Damit ist  $\rho(\mathbf{r})$  als Fourier-Reihe darstellbar

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l} \rho_{hkl} e^{i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}} \quad (10.8)$$

mit  $h, k, l$  ganzen Zahlen, den Fourier-Koeffizienten als Integral über die primitive Einheitszelle PEZ

$$\rho_{hkl} = \frac{1}{V_{\text{PEZ}}} \int_{\text{PEZ}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}} dV \quad (10.9)$$

und den sogenannten *reziproken Gittervektoren*

$$\mathbf{G}_{hkl} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3 \quad (10.10)$$

Die  $\mathbf{b}_i$  sind die primitiven Einheitsvektoren des reziproken Gitters.  $\mathbf{G}_{hkl}$  beschreibt also die Menge aller Gitterpunkte. Jedem dieser Gitterpunkte ist genau ein Fourier-Koeffizient  $\rho_{hkl}$  der Streudichte zugeordnet.

Mit folgender Überlegung können die reziproken Einheitsvektoren  $\mathbf{b}_i$  bestimmen: die Streudichte ist gitterperiodisch, die Fourier-Koeffizient  $\rho_{hkl}$  aber ortsunabhängig. Damit muss für den Integrand in Gl. 2.9 gelten

$$e^{i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}} = e^{i \mathbf{G}_{hkl} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} \quad (10.11)$$

also

$$e^{i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad \text{und} \quad \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m \quad (10.12)$$

mit einer ganzen Zahl  $m$ . Diese Bedingung muss für jede Wahl von  $h, k, l$  erfüllt sein. Dies geht nur, wenn

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (10.13)$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V_{\text{PEZ}}} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad \text{und } 1, 2, 3 \text{ zyklisch} \quad (10.14)$$

$$\text{mit } V_{\text{PEZ}} = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad (10.15)$$

Damit haben wir unser reziprokes Gitter definiert. Die Einheitsvektoren stehen in einem gewissen Sinne senkrecht aufeinander, auch wenn sie unterschiedliche Einheiten besitzen.

Wir haben nun also zwei Gitter. Im Ortsraum gibt es das Gitter aus dem letzten Kapitel. Die Länge der Vektoren hat die Einheit Meter. Das reziproke Gitter befindet sich im reziproken Raum, auch Impulsraum genannt, weil  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ . Die Länge der Vektoren hat die Einheit einer reziproken (oder inversen) Länge, also 1/Meter. Vektoren im reziproken Raum werden auch Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  genannt. Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Raums wird (erste) Brillouin-Zone genannt, doch dazu unten mehr.

## Beispiele

**Lineare Kette** Eine lineare Kette von Punkten im Abstand  $a$  im Ortsraum entspricht im Impulsraum einer Kette von Punkten im Abstand  $2\pi/a$ . Das ist die eindimensional Fourier-Transformation beispielsweise eines zeitlichen Signals. Je größer der Abstand  $a$  im Realraum, desto geringer der Abstand der Punkte im reziproken Raum. Daher reziprok!

**Kubisch primitives Gitter** In kartesischen Koordinaten sind die primitiven Einheitsvektoren eines kubisch primitiven Gitters im Ortsraum

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}} \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}} \quad \mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{z}} \quad (10.16)$$

Die Einheitsvektoren des reziproken Gitters sind dann also

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V_{\text{PEZ}}} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{2\pi}{a^3} a^2 \hat{\mathbf{x}} = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{x}} \quad (10.17)$$

Das reziproke Gitter eines kubisch primitiven Gitters ist also wieder ein kubisch primitives Gitter, nur eben mit reziproker Gitterkonstante  $2\pi/a$ .

**Kubisch zentrierte Gitter** Das kubisch flächenzentrierte Gitter wird im reziproken Raum zu einem kubisch-raumzentrierten Gitter und andersherum. Wir starten vom kubisch raumzentrierten Gitter. In kartesischen Koordinaten sind die primitiven Einheitsvektoren bei einer Kantenlänge  $a$  der konventionellen Einheitszelle

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) \quad (10.18)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (+\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) \quad (10.19)$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (+\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}}) \quad (10.20)$$

Daraus erhält man die primitiven Einheitsvektoren im reziproken Raum

$$\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) \quad (10.21)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}) \quad (10.22)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}) \quad (10.23)$$

also ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, wobei die konventionelle Einheitszelle dann die Kantenlänge  $4\pi/a$  hat.



## Brillouin-Zone

Das reziproke Gitter ist ebenfalls ein Bravais-Gitter. Daher sind alle Definitionen des letzten Kapitels weiterhin gültig. Es gibt also ebenfalls (primitive) Einheitsvektoren und (primitive) Einheitszellen. Das Volumen der primitiven Einheitszelle im reziproken Raum ist gerade reziprok zum Volumen der primitiven Einheitszelle im Realraum, also

$$V_{\text{PEZ, reziprok}} = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{PEZ, real}}} \quad (10.24)$$

Ein Unterschied ist, dass im reziproken Raum die Wigner-Seitz-Zelle Brillouin-Zone (BZ) genannt wird, und dass bei der Brillouin-Zone nicht nur das innerste Volumen interessant ist, sondern auch weiter außenliegende Schalen. Alle Brillouin-Zonen haben aber das gleiche Volumen wie die innerste, erste Brillouin-Zone.

Punkte hoher Symmetrie in der Brillouin-Zone werden durch große lateinische und griechische Buchstaben bezeichnet ( $\Gamma$ , L, U, X, etc.). Der  $\Gamma$ -Punkt ist das Zentrum der ersten Brillouin-Zone, also  $\mathbf{k} = 0$ . Oft betrachtet man Größen als Funktion des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  und damit als Funktion des Ortes in der Brillouin-Zone. Dabei tritt das Problem auf, dass eine skalare Größe als Funktion einer dreidimensionalen Position dargestellt werden müsste. Dies löst man, indem man als horizontale Achse die Position entlang eines Pfades durch die Brillouin-Zone angibt. Dabei wird der Pfad so gewählt, dass die relevanten Punkte und Symmetrien berücksichtigt werden. Beispiel dazu werden wir im folgenden Kapitel sehen.

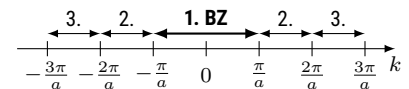


Abbildung 10.5: Die ersten drei Brillouin-Zonen in einer Dimension

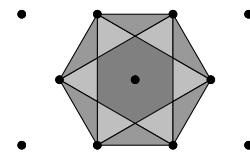


Abbildung 10.6: Die ersten drei Brillouin-Zonen in zwei Dimension. Alle Zonen haben die gleiche Fläche.

## Miller'sche Indizes

In Kristallen spielen oft einzelne Ebenen von Atomen eine Rolle, beispielsweise bei der Röntgen-Beugung. In einer dreidimensionalen Anordnung von Atomen lassen sich aber viele solche Ebenen finden. Die Miller'sche Indizes sind die Methode, um eine Gitterebene eindeutig zu bezeichnen.

Die Miller'sche Indizes werden wie folgt konstruiert:

1. Man bestimmt die Achsenabschnitte  $x, y, z$  der Ebene im *Realraum*, also beispielsweise  $(x, y, z) = (2, 3, 2)$ . Wenn die Achse nicht geschnitten wird, so wird  $\infty$  als Achsenabschnitt genommen.
2. Man bildet den Kehrwert jeden Eintrags, hier  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ .
3. Man multipliziert alle Einträge mit einer ganzen Zahl, so dass alle Einträge ganzzahlig werden. Normalerweise (s.u.) wählt man die kleinste Zahl, hier also 6, so dass wir die Miller'schen Indizes hier erhalten als  $(3, 2, 3)$ .

Die Indizes werden in verschiedenen Schreibweisen verwendet:

(323) runde Klammern ohne Kommas bezeichnet eine Schar von parallelen Ebenen, da das Gitter ja translationsinvariant ist.

$\bar{3}23$  ein Überstrich bezeichnet einen negativen Index

$\{hkl\}$  geschweifte<sup>2</sup> Klammern bezeichnen Ebenen gleicher Symmetrie. So entspricht beispielsweise  $\{100\}$  den Ebenen (100), (010) und (001).

<sup>2</sup> spitze Klammern  $\langle hkl \rangle$  analog für Richtungen

$[uvw]$  eckige Klammern bezeichnen eine Richtung im Realraum. Aber allein im kubischen Gitter ist  $[uvw]$  senkrecht auf der Ebene  $(uvw)$ .

Die Indizes hängen immer von der Wahl der Einheitszelle ab. In kubischen Gittern wird aber immer die kubisch-primitive Zelle gewählt.

Sonderfall vier Indizes Im hexagonalen Gitter benutzt man vier Indizes  $(hkil)$  mit  $i = -(h + k)$ , weil die Symmetrie der Ebenen dann in den Indizes offensichtlicher ist.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Beispiel siehe Hunklinger2014

Sonderfall größerer Indizes Manchmal wird nicht die kleinste Zahl gewählt, um die reziproken Achsenabschnitte ganzzahlig zu machen. Anstatt die Ebene also beispielsweise durch  $(100)$  zu beschreiben wird sie als  $(200)$  bezeichnet. Damit meint man eine Ebene parallel zu  $(100)$ , aber in der Mitte der Einheitszelle und nicht an deren Rand. Der Index kodiert also auch die Lage in einer (großen) Einheitszelle. Analog kann auch die Beugungsordnung in einem Streuexperiment kodiert werden.  $(200)$  bezeichnet dann die zweite Beugungsordnung eines Reflexes von der  $(100)$ -Ebene.<sup>4</sup>

<sup>4</sup> siehe weiter unten

## Miller'sche Indizes und das reziproke Gitter

Die Miller'schen Indizes sind die Komponenten eines reziproken Gittervektors, der eine ebene Welle beschreibt, deren Phasenfronten die durch die Miller'schen Indizes beschriebene Ebene sind.

Um dies zu sehen betrachten wir eine ebene Welle

$$A(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (10.25)$$

mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  im reziproken Raum, also

$$\mathbf{k} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (10.26)$$

mit  $h, k, l$  ganze Zahlen und  $\mathbf{b}_i$  primitive Einheitsvektoren im reziproken Raum. Die Phasenfronten der ebenen Welle sind gegeben durch

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = 2\pi N \quad (10.27)$$

wobei die ganze Zahl  $N$  die Fronten durchnummeriert. Für den Achsenabschnitt  $x_i$  der Phasenfront im Realraum muss gelten (hier entlang der  $x$ -Achse, also  $i = 1$ )

$$\mathbf{k} \cdot (x_1 \mathbf{a}_1) = 2\pi h x_1 = 2\pi N \quad (10.28)$$

Damit ist  $h = N/x_1$ , also gerade der Miller'sche Index, und analog für  $k$  und  $l$ . Reziproke Gittervektoren, Miller'sche Indizes und ebene Wellen im Realraum sind also das gleiche. Weiter unten wird relevant werden, dass der Abstand  $d$  der Phasenfronten der ebenen Wellen, also die Wellenlänge, reziprok zur Länge  $|\mathbf{k}|$  des Gittervektors ist

$$d = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} \quad (10.29)$$

## Bragg-Theorie der Beugung

Zu Beginn dieses Kapitels hatten wir gesehen, dass die Streuamplitude  $\mathcal{A}(\mathbf{K})$ , also die Amplitude der gestreuten Welle in Richtung  $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ , gerade die Fourier-Transformierte der Streudichte  $\rho(\mathbf{r})$  im Realraum ist. Die Bragg-Theorie ist ein anderer Weg, Bedingungen für das Auftreten von konstruktiver Interferenz und damit Peaks im Streubild zu finden. Weiter unten werden wir die verschiedenen Wege zusammenführen.

In welche Richtung  $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  finden sich in Streuexperimenten mit Röntgenstrahlen, Elektronen oder Neutronen starke Peaks, auch Reflexe genannt? Die Bragg-Theorie nimmt an, dass die Atome Ebenen im Abstand  $d$  bilden. Die (Materie-)Wellen werden an diesen Ebenen gespiegelt. Wenn der Phasenunterschied passend ist, dann kommt es zur konstruktiven Interferenz und damit einem Peak.

Aus geometrischen Überlegungen findet man, dass konstruktive Interferenz genau dann auftritt, wenn die *Bragg-Bedingung* erfüllt ist

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta \quad (10.30)$$

Dabei bezeichnet  $n$  die Beugungsordnung,  $\lambda$  die Wellenlänge der (Materie-)Welle,  $d$  den Abstand der Ebenen und  $\Theta$  den Winkel zwischen einfallendem Strahl und Gitter-Ebene. Da es sich um spiegelnde Reflexion handelt, ist dies natürlich auch der Winkel des auslaufenden Strahls mit der Ebene.<sup>5</sup> Die Änderung  $\mathbf{K}$  des Wellenvektors steht senkrecht auf den reflektierenden Gitterebenen. Für den Betrag gilt

$$|\mathbf{K}| = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = 2|\mathbf{k}_0| \sin \Theta \quad (10.31)$$

Es gibt in einem Kristall natürlich viele Möglichkeiten, Ebenen zu finden, und damit auch viele Richtungen, die die Bragg-Bedingung erfüllen, also viele Streu-Peaks.

## Von Laue-Theorie der Beugung

Die Bragg-Bedingung sagt nur voraus, ob es in eine bestimmte Richtung einen Peak gibt, nicht jedoch dessen Intensität. Die Bragg-Theorie benutzt ja auch nur die Gitter-Periodizität der Streudichte  $\rho(\mathbf{r})$ , nicht deren genaue Form. Beides geschieht in der von Laue-Theorie.

Die Intensität eines Streu-Peaks ist proportional zum Quadrat der Streu-Amplitude. Mit Gl. 2.6 erhalten wir

$$I(\mathbf{K}) \propto |\mathcal{A}(\mathbf{K})|^2 = \left| \int_{V_{\text{Probe}}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} dV \right|^2 \quad (10.32)$$

Wir wiederholen noch einmal die Schritte vom Anfang des Kapitels und schreiben die Streudichte als Fourier-Summe mit den Koeffizienten  $\rho_{hkl}$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l} \rho_{hkl} e^{i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}} \quad (10.33)$$

mit  $h, k, l$  ganzen Zahlen, den Fourier-Koeffizienten  $\rho_{hkl}$  und den reziproken Gittervektoren

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (10.34)$$

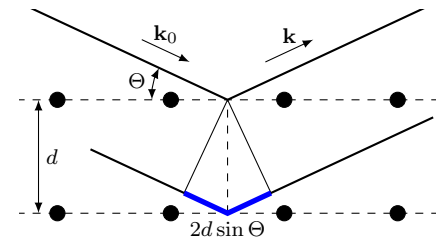


Abbildung 10.7: Phasendifferenz bei der Reflexion an zwei Ebenen.

<sup>5</sup> Aber nicht der zum Lot!

Im Folgenden lasse ich die Indizes an  $\mathbf{G}$  manchmal weg. Damit erhalten wir für die Streu-Intensität

$$I(\mathbf{K}) \propto |\mathcal{A}(\mathbf{K})|^2 = \left| \sum_{h,k,l} \rho_{hkl} \int_{V_{\text{Probe}}} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} dV \right|^2 \quad (10.35)$$

Der Integrand oszilliert schnell mit  $\mathbf{r}$  und mittelt sich weg, falls nicht  $\mathbf{G} = \mathbf{K}$ . In diesem Fall ergibt das Integral gerade das Probenvolumen  $V_{\text{Probe}}$ .

Damit haben wir die von Laue-Streubedingung erhalten

$$\mathbf{G} = \mathbf{K} \quad (10.36)$$

Die Änderung des Wellenvektors muss einem Gittervektor entsprechen. Oder andersherum: bei der Beugung am Gitter wird auf den einfallenden Wellenvektor ein Gittervektor addiert. Die Streuintensität ist in diesem Fall

$$I(\mathbf{K} = \mathbf{G}_{hkl}) \propto |\mathcal{A}(\mathbf{K} = \mathbf{G}_{hkl})|^2 = |\rho_{hkl}|^2 V_{\text{Probe}}^2 \quad (10.37)$$

Ein einziger Fourier-Koeffizient bestimmt also die Intensität des Peaks in Richtung  $(hkl)$ .

Eine Nebenbemerkung noch zur Form der Peaks im reziproken Raum. Die Lage ist durch  $\mathbf{G}$  bestimmt. Die Breite ist endlich, also nicht deltaförmig, da die Probe endlich groß ist. Dies ist analog zur Breite der Beugungspeaks am Strich-Gitter, die ebenfalls mit  $1/N_{\text{Striche}}$  fällt. Im Dreidimensionalen ist die Breite des Peaks also  $1/V_{\text{Probe}}$ . Da die Höhe des Peaks proportional zu  $V_{\text{Probe}}^2$  ist, ist das Integral über einen Peak proportional zu  $V_{\text{Probe}}$ . Dies ist sehr praktisch, da die Intensität des Effekts linear mit der verursachenden Menge Materie gehen sollte, und nicht quadratisch, wie Gl. 2.37 suggeriert.

## Äquivalenz der beiden Bedingungen

Wir starten von der von Laue-Bedingung  $\mathbf{G} = \mathbf{K}$  und leiten daraus die Bragg-Bedingung her:

$$|\mathbf{K}| = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = 2|\mathbf{k}_0| \sin \Theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta = |\mathbf{G}| = n |\mathbf{G}| \quad (10.38)$$

Die ersten Schritte sind Gl. 2.31 und rein geometrische Überlegungen zur Reflexion, also noch nicht die Bragg-Bedingung. Im letzten Schritt haben wir ausgenutzt, dass auch jedes ganzzahlige Vielfache eines Gittervektors wieder ein Gittervektor ist.<sup>6</sup>

Wie wir bei den Miller'schen Indizes gesehen hatten, beschreibt jeder Gittervektor eine ebene Welle und damit eine Schar von Ebenen im Abstand

$$d = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} \quad (10.39)$$

Alles zusammen ergibt dies die Bragg-Bedingung

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta = n \frac{2\pi}{d} \quad (10.40)$$

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (10.41)$$

<sup>6</sup>  $\mathbf{G}$  ist ja mit vollem Namen  $\mathbf{G}_{hkl}$ , also eine Menge von Vektoren

## Ewald-Kugel

Nur wenige Orientierungen eines Kristalls relativ zum einfallenden Strahl liefern überhaupt Reflexe. Diese Orientierung und die dann sichtbaren Reflexe zu identifizieren ermöglicht die Konstruktion der Ewald-Kugel:

1. das Gitter als Punktgitter im reziproken Raum zeichnen
2. den einfallenden Strahl mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}_0$  so einzeichnen, dass die Pfeilspitze am Gitterpunkt (000) endet. Dies definiert die Orientierung des Strahls relativ zum Kristall.
3. einen Kreis / eine Kugel um den Anfang von  $\mathbf{k}_0$  mit dem Radius  $|\mathbf{k}_0|$  zeichnen. Dies gibt alle Punkte, die  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|$  erfüllen
4. Alle Punkte des reziproken Gitters, die auf dem Kreis / der Kugel liegen, erfüllen die Streu-Bedingung  $\mathbf{G} = \mathbf{K}$ .

In einem endlichen Kristall sind die Gitterpunkte nicht mathematische Punkte, sondern durch die Fourier-Unschärfe zwischen Realraum und reziproken Raum ausgedehnt. Ebenso ist keine (Materie-)Welle exakt deltaförmig im Frequenzraum, da auch hier die Fourier-Unschärfe zwischen Zeit und Frequenz zum Tragen kommt. Für physikalische Systeme gibt es also Punkte, die auf dem Kreis liegen.

Trotzdem sind natürlich viele Ewald-Kugeln denkbar, bei denen allein der Punkt (000) auf der Kugel liegt. Laue-Beugung tritt also nicht immer auf bzw. der Kristall muss dazu genauer orientiert werden. Die Verwendung von breitbandiger Strahlung beispielsweise Bremsstrahlung macht dies einfacher, verliert aber die Möglichkeit, die Gitterkonstante zu messen.

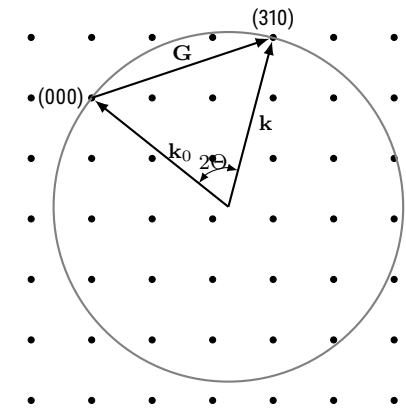


Abbildung 10.8: Konstruktion der Ewald-Kugel

## Strukturfaktor

Bisher haben wir nur das mathematische Gitter und dessen Beugungsbild betrachtet. Jetzt berücksichtigen wir auch die Basis, also insbesondere, wenn diese mehr als ein Atom beinhaltet. Die Kurfassung ist: Das Gitter bestimmt, in welche Richtung Reflexe auftreten können. Die Basis bestimmt die Intensität dieser Reflexe, die insbesondere auch Null sein kann. Der Grund dafür ist destruktive Interferenz zwischen der Beugung an dem Untergitter aus dem einem Atom mit der an dem anderen.

Gleichzeitig wird hier das 'reziprok' im reziproken Raum auch noch einmal deutlich. Das mathematische Gitter ist im Realraum 'größer' in dem Sinne, dass es durch ganzzahlige Faktoren (also  $\geq 1$ ) vor den primitiven Einheitsvektoren beschrieben wird. Die Basis wird durch Faktoren zwischen Null und Eins beschrieben. Im reziproken Raum geht alles mit dem Kehrwert. Das mathematische Gitter ist dann 'kleiner' als die Fourier-Transformierte der Basis. In Einheiten des primitiven reziproken Vektors des Gitters ist die Basis jetzt verantwortlich für Effekte nicht mehr zwischen Null und Eins, sondern für solche bei ganzen Zahlen  $\geq 1$ , also der Modulation der Amplitude der Beugungspeaks.

Wir starten von Gl. 2.6 und setzen die Definition der Fourier-Komponenten Gl. 2.9 ein. Damit erhalten wir

$$\mathcal{A}(\mathbf{K} = \mathbf{G}_{hkl}) = \rho_{hkl} V_{\text{Probe}} = N_{\text{PEZ}} \int_{\text{PEZ}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}} dV \quad (10.42)$$

mit der Anzahl der primitiven Einheitszellen  $N_{\text{PEZ}} = V_{\text{Probe}}/V_{\text{PEZ}}$ . Das Integral über die primitive Einheitszelle teilen wir jetzt auf in eine Summe über die Atome der Einheitszelle und ein Integral über die direkte Umgebung der Atome. Im Endeffekt wird damit wieder über die ganze Einheitszelle integriert. Die alte Ortskoordinate  $\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{r}_\alpha$  schreiben wir als Summe der Position des Atoms  $\mathbf{r}_\alpha$  und der lokalen Koordinate  $\mathbf{r}'$  in dessen Umgebung. Damit erhalten wir

$$\mathcal{A}(\mathbf{K} = \mathbf{G}_{hkl}) = N_{\text{PEZ}} \sum_{\alpha} e^{-i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_\alpha} \int_{V_\alpha} \rho_\alpha(\mathbf{r}') e^{-i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}'} dV' \quad (10.43)$$

$$= N_{\text{PEZ}} \sum_{\alpha} f_\alpha(\mathbf{G}_{hkl}) e^{-i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_\alpha} \quad (10.44)$$

Das Integral über die Streudichte in der Umgebung des Atoms  $\alpha$  ist atom-spezifisch und wird im *Atom-Strukturfaktor*  $f_\alpha(\mathbf{G})$  zusammengefasst.

Die Koordinaten  $\mathbf{r}_\alpha$  der Atompositionen hängen nur von der Kristallstruktur, also dem Bravais-Gitter ab. Wir schreiben die Position in den primitiven Einheitsvektoren  $\mathbf{a}_i$  als

$$\mathbf{r}_\alpha = u_\alpha \mathbf{a}_1 + v_\alpha \mathbf{a}_2 + w_\alpha \mathbf{a}_3 \quad (10.45)$$

mit  $0 \leq u, v, w \leq 1$ . Zusammen mit der Definition von  $\mathbf{G}$  erhalten wir dann

$$\mathcal{A}(\mathbf{K} = \mathbf{G}_{hkl}) = N_{\text{PEZ}} \sum_{\alpha} f_\alpha(\mathbf{G}_{hkl}) e^{-2\pi i (hu_\alpha + kv_\alpha + lw_\alpha)} \quad (10.46)$$

$$= N_{\text{PEZ}} \mathcal{S}_{hkl} \quad (10.47)$$

mit dem *Strukturfaktor*  $\mathcal{S}_{hkl} = \rho_{hkl} V_{\text{PEZ}}$ .

### Beispiel: CsCl

Cäsiumchlorid (CsCl) bildet ein kubisch-primitives Gitter mit einer zweiatomigen Basis, beispielsweise mit dem Cs-Atom im Ursprung und dem Cl-Atom in der Mitte der Raumdiagonalen. Damit wird der Strukturfaktor

$$\mathcal{S}_{hkl} = f_{\text{Cs}} e^{-2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{0}} + f_{\text{Cl}} e^{-2\pi i \frac{1}{2}(h+k+l)} \quad (10.48)$$

Die erste Exponentialfunktion ist immer 1, die zweite ist +1, falls die Summe  $h + k + l$  gerade ist, und sonst  $-1$ . Damit ergibt sich

$$\mathcal{S}_{hkl} = \begin{cases} f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}} & \text{falls } h + k + l \text{ gerade} \\ f_{\text{Cs}} - f_{\text{Cl}} & \text{falls } h + k + l \text{ ungerade} \end{cases} \quad (10.49)$$

Bei Röntgenstreuung ist  $f_{\text{Cs}} \approx f_{\text{Cl}}$ , also nur jeder zweite Reflex zu sehen.

Bei Neutronenstreuung sind die Atom-Strukturfaktoren dagegen deutlich unterschiedlich und alle Peaks zu erkennen.

### Beispiel: bcc einatomig und sc zweiatomig

Ein kubisch-raumzentriertes Gitter kann als kubisch-primitives Gitter mit einer zweiatomigen Basis gesehen werden. Beides beschreibt die gleiche Lage der Atome im Raum. Allerdings sind es unterschiedliche mathematische Gitter

und damit unterschiedliche  $\mathbf{G}_{hkl}$ . Dies hat scheinbar unterschiedliche Peaks im Beugungsbild zur Folge, was natürlich nicht sein darf.

Die Auflösung findet sich wieder im Strukturfaktor. Die Basis, die benötigt wird, um aus einem kubisch-primitiven ein kubisch-raumzentriertes Gitter zu machen, ist wieder die halbe Raumdiagonale, wie im letzten Abschnitt. Im Unterschied zum letzten Abschnitt sind nun aber beide Positionen mit den selben Atomen besetzt. Damit verschwinden alle Peaks bei ungeradem  $h + k + l$ . Dies sind gerade die, die den Unterschied zwischen  $\mathbf{G}_{bcc}$  und  $\mathbf{G}_{sc}$  ausmachen. Eine ähnliche Bedingung gibt es für das kubisch flächenzentrierte Gitter.

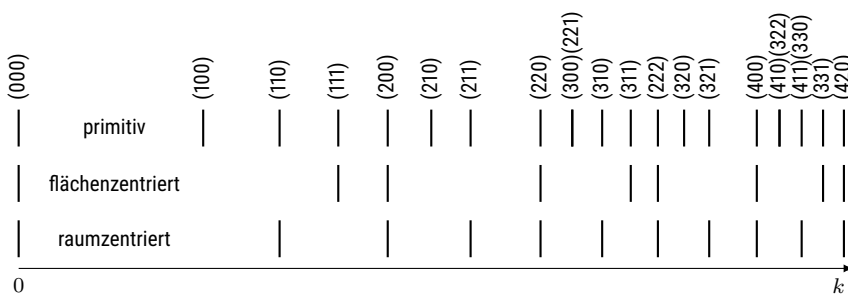


Abbildung 10.9: Wenn Peaks nach der konventionellen Einheitszelle indiziert werden, dann sind manche in den zentrierten Gittern nicht sichtbar.

## Auswertung der Pulver-Diffraktometrie

Aus dem Experiment erhält man die Position der Peaks als Funktion des doppelten Streuwinkels  $2\Theta$  bei bekannter Wellenlänge  $\lambda$  der Strahlung. Daraus möchte man die möglichen Werte der Länge des Gittervektors  $|\mathbf{G}|$  bestimmen und so eine Aussage über das Bravais-Gitter, die Basis und die Gitterkonstante zu treffen. Im Allgemeinen ist dies nicht trivial. In einfachen Fällen, wie dem Beispiel am Anfang des Kapitels, kann man wie folgt vorgehen:

Wir betrachten den reziproken Abstand der Gitterebenen

$$\frac{1}{d} = \frac{|\mathbf{G}|}{2\pi} = \frac{2 \sin \Theta}{\lambda} \quad (10.50)$$

In kubischen Gittern wird dies

$$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{2a \sin \Theta}{\lambda} \quad (10.51)$$

mit der Gitterkonstante  $a$  der konventionellen Einheitszelle im Realraum.

Somit also

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left( \frac{2a}{\lambda} \right)^2 \sin^2 \Theta \quad (10.52)$$

Man versucht also die Position aller Peaks durch eine einzige<sup>7</sup> Wahl von  $a/\lambda$  und je einen Satz von ganzen Zahlen  $(hkl)$  zu beschreiben. Somit erhält man die Gitterkonstante  $a$  und aus der An- bzw. Abwesenheit der Peaks den Strukturfaktor und damit das Gitter.

<sup>7</sup> im Rahmen der Messgenauigkeit





# Kapitel 11

## Phononen

Markus Lippitz  
4. Februar 2021

### Ziele

- Sie können die Dispersionsrelation  $\omega = f(\mathbf{k})$  von Phononen (Abb. 3.1) benutzen, um die kollektive Bewegung der Atome zu beschreiben, und diese mit einfachen Modellen vergleichen.
- Sie können die Teilchen-Eigenschaft von Phononen in Streuexperimenten erklären.

### Wie misst man das?

Wir betrachten in diesem Kapitel eine kollektive Anregung aller Atome eines Kristalls in ihrer Schwingung um die Gleichgewichtsposition, die wir in den letzten beiden Kapitel betrachtet hatten. Dies entspricht den Normalmoden, die wir in der Molekülphysik bei der Schwingung der Moleküle betrachtet hatten. Nur versuchen wir hier nicht, eine Matrix zu diagonalisieren, sondern machen (raten) gleich einen passenden Ansatz. Wir werden sehen, dass die Anregung dieser Normalmoden nicht nur in ihrer Energie quantisiert ist ( $E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$  überrascht wahrscheinlich nicht). Vielmehr benimmt diese Anregung der Normalmoden sich wie ein punktförmiges Teilchen, das einen Impuls besitzt und mit dem man bei einem Stoß Energie und Impuls austauscht. Dieses Teilchen nennt man *Phonon*.

Um Phononen zu vermessen, muss man also andere Teilchen an ihnen stoßen und Energie- und Impulsübertrag messen. Wegen des Welle-Teilchen-Dualismus kann man das auch als inelastische Streuung einer Welle am schwingenden Kristall beschreiben. Das ist die gleiche Streutheorie wie im letzten Kapitel, nur erlauben wir jetzt schwingende Atome und dadurch einen Energieübertrag.

Im Experiment macht man das beispielsweise durch inelastische Neutronenstreuung. Ein Neutronenstrahl wird in einem Kernreaktor oder in einer Spallationsquelle hergestellt. Wichtig ist dabei, dass die Neutronen 'thermisch' sind, die kinetische Energie pro Neutron also in etwa  $k_B T$ , also

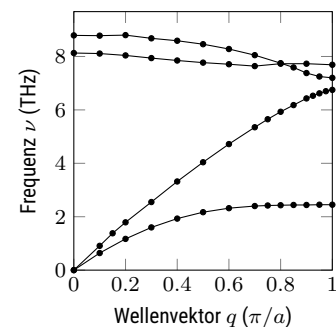


Abbildung 11.1: Phononen-Dispersion in Gallium-Arsenid (GaAs) (Daten aus **Strauch\_gaas**).

Abbildung 11.2: 3-Achs-Spektrometer



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

einige 10 meV beträgt. Diesen Neutronenstrahl leitet man in ein 3-Achs-Spektrometer. Dabei wird dreimal die Bragg-Beugung benutzt und jedes Mal der Winkel  $\Theta$  des Strahls zu einem Kristall eingestellt. Die erste Bragg-Beugung wird benutzt, um eine Energie / Wellenlänge des Neutronenstrahls durch ihren Beugungswinkel zu selektieren. Am zweiten Kristall findet dann die inelastische Streuung statt. Hier werden die Phononen untersucht, und Ausbreitungsrichtung und Energie der Neutronen ändert sich. Die Richtung wird durch eine Reihe von Abschirmungen geometrisch festgelegt. Die Energieänderung wird gemessen, in dem an einem dritten Kristall wieder Bragg-Beugung zur Energiebestimmung benutzt wird. Schließlich muss man nur die ankommenden Neutronen zählen. Man trägt das Ergebnis wie in Abb. 3.1 auf, als Energieänderung des Neutronen (=Frequenz der Phononen) über die Richtungsänderung der Neutronen (= Wellenvektor der Phononen).

### Einfaches Modell: lineare Kette

Wir stellen die Schwingung der einzelnen Atome in einem Kristall als Superposition von ebenen Wellen dar. Die Atome bilden Ebenen, und alle Atome einer Ebene werden in gleichere Weise (Richtung und Amplitude) aus ihrer Ruhelage ausgelenkt. Die Schwingung findet also um eine Gleichgewichtsposition herum statt, die durch das in den letzten beiden Kapiteln beschriebene Gitter definiert ist. Wir nehmen ebenfalls an, dass die Schwingung harmonisch ist, was bei kleinen Auslenkungen sicherlich der Fall ist. Die Wahl der Kristall-Ebene bestimmt die Richtung des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  der ebenen Welle. Die Wellenlänge  $\lambda$  den Betrag des Vektors  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ . Weil alle Atome in der Ebene das gleiche tun, ist es möglich, allein eine lineare Kette von Atomen zu betrachten, zu der aus jeder Ebene nur jeweils ein Atom beiträgt.

Wir beschränken uns hier zunächst auf eine Auslenkung allein entlang der Richtung der Kette. Wir indizieren im Folgenden die Atome entlang der Kette mit den Indizes  $s$  und  $p$ . Die Auslenkung eines Atoms an der Position  $s$  aus der Gleichgewichtsposition sei  $u_s$ . Das zeitliche Mittel über  $u_s(t)$  ist damit Null. Die Atome seien durch Federn verbunden. Die Kraft auf das Atoms  $s$  ist dann

$$F_s = \sum_p c_p (u_{s+p} - u_s) \quad (11.1)$$

mit der Federkonstante  $c_p$ , die beschreibt, die das betrachtete Atom mit dem  $p$  Gitterpositionen weiter verknüpft ist. Es geht also nur die relative Auslenkung der Atome zueinander ein. Die Bewegungsgleichung wird damit

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_p c_p (u_{s+p} - u_s) \quad (11.2)$$

wobei wir angenommen haben, dass alle Atome die gleiche Masse  $M$  besitzen. Mit dem Ansatz einer ebenen Welle<sup>1</sup> wird die Auslenkung des Atoms mit den Index  $s + p$  zu

$$u_{s+p} = U_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}(s+p))} \quad (11.3)$$

mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  im reziproken Raum und dem Gittervektor  $\mathbf{a}$  im Realraum. Der Term  $\mathbf{a}(s + p)$  beschreibt also die Gleichgewichtsposition des

<sup>1</sup> entsprechend den Normmoden in der Molekülphysik

betrachteten Atome im Realraum, also das, was wir in den letzten beiden Kapiteln diskutiert hatten. Wenn wir diesen Ansatz in die Bewegungsgleichung einsetzen erhalten wir

$$-\omega^2 M = \sum_p c_p (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}p} - 1) \quad (11.4)$$

Da ja alle Atome identisch sind, gilt  $c_p = c_{-p}$  und damit

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p=1}^{\infty} c_p (1 - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}p)) \quad (11.5)$$

Den hier gefundenen Zusammenhang zwischen Eigenfrequenz  $\omega$  der Oszillation und Länge (und Richtung) des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  nennt man *Dispersionsrelation*.

### Allein nächste Nachbarn wechselwirken

Nun machen wir zusätzlich die Annahme, dass nur nächste Nachbarn miteinander wechselwirken, dass es also nur Federn zwischen direkt benachbarten Atomen gibt. Damit sind nur die  $c_{\pm 1}$  von Null verschieden und die Summe fällt weg. Wir ziehen jetzt auch die Wurzel und erhalten

$$\omega = \sqrt{\frac{4c_1}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}\right) \right| \quad (11.6)$$

**Grenzfall langer Wellenlänge** Falls die Wellenlänge der ebenen Welle gegen unendlich geht, dann geht  $k = 2\pi/\lambda$  gegen Null. Damit wird das Argument des Sinus sehr klein gegen Eins und wir können die Kleinwinkelnäherung anwenden:

$$\omega = \sqrt{\frac{4c_1}{M}} \frac{1}{2} |\mathbf{k}| |\mathbf{a}| \propto k \quad (11.7)$$

Die Dispersionsrelation ist in der Nähe von  $k = 0$  also linear in  $k$ . Die Schallgeschwindigkeit  $v$  ist frequenzunabhängig

$$v = \frac{\omega}{k} = a \sqrt{\frac{c_1}{M}} = \text{const.} \quad (11.8)$$

**Physikalisch bedeutsamer Bereich von  $\mathbf{k}$**  Wir betrachten das Verhältnis der Auslenkung benachbarter Atome, also

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{U_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}(s+1)}}{U_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}s}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \quad (11.9)$$

Dieser Ausdruck ist periodisch in  $\mathbf{k}$ . Alle möglichen Werte werden bereits abgedeckt im Intervall  $-\pi < \mathbf{k} \cdot \mathbf{a} < \pi$ , bzw. in einer Dimension

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a} \quad (11.10)$$

Dies ist gerade die erste Brillouin-Zone. Werte von  $k$  außerhalb dieser Zone beinhalten keine weitere Information. Sie beschreiben die gleiche Auslenkung der Atome. Die Funktion  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}}$  wird nur an den Gitterpositionen ausgewertet. Welchen Wert sie an anderer Stelle annimmt spielt keine Rolle. Für  $k$  außerhalb der ersten Brillouin-Zone oszilliert die Funktion zwischen den Gitterpositionen schneller, was aber keine physikalische Konsequenz hat.

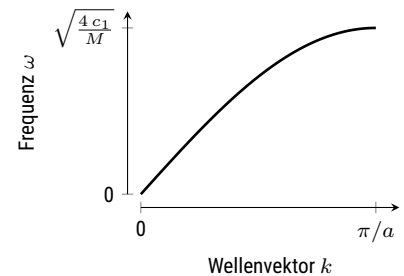


Abbildung 11.3: Dispersionsrelation der einatomigen Kette

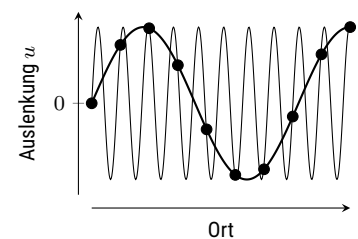


Abbildung 11.4: Eine Welle mit dem Wellenvektor  $k + G = k + 2\pi/a$  beschreibt die gleiche Auslenkung der Atome wie die mit dem Wellenvektor  $k$ . Vektoren innerhalb der ersten Brillouinzone sind ausreichend, um alle möglichen Bewegungsmuster zu beschreiben.

**Gruppengeschwindigkeit** Die Gruppengeschwindigkeit beschreibt die Geschwindigkeit eines Wellenpakets und damit die Ausbreitung von Information

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{c_1 a^2}{M}} \cos\left(\frac{1}{2}\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}\right) \quad (11.11)$$

An den Grenzen der Brillouin-Zone, bei  $k = \pm\pi/a$  wird damit die Gruppengeschwindigkeit Null. Dies entspricht einer stehenden Welle.

## Lineare zweiatomige Kette

Nun heben wir die Annahme auf, dass alle Atome identisch sind. Wir betrachten eine Kette, die abwechselnd aus zwei Atomsorten besteht. In der Sprache eines Gitters ist hat diese also eine zweiatomige Basis. Die Gitterkonstante  $a$  ist der (kürzest) Abstand zwischen *identischen* Atomen. Hier nehmen wir an, dass sich die Atome in ihrer Masse unterscheiden. Die Federn seien aber wieder nur zwischen nächsten Nachbarn (also verschiedenen Atomsorten) und sie seien alle identisch.<sup>2</sup> Der Index  $s$  bezeichnet nun die Einheitszelle (nicht das Atom). Wir unterscheiden zwischen den Atomen, in dem die eine Sorte um  $u_s$ , die andere um  $v_s$  ausgelenkt sein soll. Die Reihenfolge entlang der Kette ist also  $u_{s-1} - v_{s-1} - u_s - v_s - u_{s+1} - v_{s+1}$ . Damit werden die Bewegungsgleichungen

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c (v_s + v_{s-1} - 2u_s) \quad (11.12)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = c (u_s + u_{s+1} - 2v_s) \quad (11.13)$$

wobei  $c$  hier die einzige Federkonstante bezeichnet ( $c_1$  von oben) und die  $M_{1,2}$  die Masse der beiden Atomsorten ist. Wir machen den Ansatz

$$u_s = u e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}s} e^{-i\omega t} \quad (11.14)$$

$$v_s = v e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}s} e^{-i\omega t} \quad (11.15)$$

und erhalten zwei Lösungen für die Eigenfrequenz  $\omega$  und damit die Dispersionsrelation

$$\omega^2 = \frac{c}{\mu} \pm c \sqrt{\frac{1}{\mu^2} - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}\right)} \quad (11.16)$$

mit der reduzierten Masse  $\mu = (M_1 M_2)/(M_1 + M_2)$ . Die Dispersionsrelation besteht also aus zwei Zweigen, je nach Vorzeichen des  $\pm$ : Das negative Vorzeichen beschreibt den *akustischen Zweig*. Er geht exakt in die einatomige Kette über, wenn man  $M_1 = M_2$  setzt und  $a$  entsprechend anpasst. Auch für  $M_1 \neq M_2$  ist der akustische Zweig sehr ähnlich der einatomigen Kette, insbesondere linear zu  $k$  in der Nähe von  $k = 0$ . Das positive Vorzeichen beschreibt den *optischen Zweig*. Für  $k \rightarrow 0$  geht hier die Frequenz  $\omega$  nicht gegen Null sondern gegen  $\sqrt{2c/\mu}$ . Am Rand der Brillouin-Zone, also bei  $k = \pi/a$  wird der Sinus Eins und damit<sup>3</sup>

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{2c}{M_2}} \quad (11.17)$$

$$\omega_- = \sqrt{\frac{2c}{M_1}} \quad (11.18)$$

<sup>2</sup> Man könnte auch identische Massen und alternierende Federn annehmen.

<sup>3</sup> Man zieht den Term  $M_1 - M_2$  aus der Wurzel und macht dabei die Annahme  $M_1 > M_2$ .

Die Aufspaltung der Äste am Rand der Brillouin-Zone geht also mit dem Verhältnis der Massen  $M_1/M_2$ . Diese Aufspaltung führt zu einer *Bandlücke*: Im Frequenzbereich zwischen  $\omega_-$  und  $\omega_+$  gibt es keine Lösung der Bewegungsgleichung, unabhängig vom Wellenvektor  $\mathbf{k}$ . In einer solchen Kette von mit Federn verbundenen Massen können sich keine Wellen ausbreiten, deren Frequenz zwischen  $\omega_-$  und  $\omega_+$  liegt. Wenn eine Masse von außen mit einer solchen Frequenz getrieben würde, dann bliebe diese Bewegung auf die nähere Umgebung beschränkt und weit entfernte Massen würden in Ruhe bleiben.

Die Bezeichnung der beide Äste als akustisch und optisch ergibt sich aus dem Schwingungsmuster bei kleinem  $k$ . Man findet

$$u = v \quad \text{akustischer Zweig} \quad (11.19)$$

$$\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1} \quad \text{optischer Zweig} \quad (11.20)$$

Im akustischen Zweig folgen also beide Atomsorten einer gemeinsamen Schwingungsmuster, wie man es für eine Schallwelle erwartet. Im optischen Zweig bleibt der Schwerpunkt ruhen ( $uM_1 = -vM_2$ ). Wenn die beiden Atomsorten allerdings unterschiedliche (Teil-)Ladungen besitzen, dann führt diese Schwingung zu einem oszillierenden Dipolmoment und ist somit optisch anregbar, also Infrarot-aktiv.

## Moden im Dreidimensionalen

Im allgemeinen Fall sind im dreidimensionalen diverse Schwingungsmoden vorhanden. Man kann diese wie folgt klassifizieren.

**Transversal oder longitudinal** Die Auslenkung der Atome aus der Gleichgewichtsposition kann in Richtung des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  erfolgen (longitudinale Schwingung), oder senkrecht dazu (transversale Schwingung). Dabei ist die transversale Schwingung zweifach entartet, weil es zwei Richtungen gibt, die senkrecht auf  $\mathbf{k}$  stehen.

**Akustisch oder optisch** Auch bei  $p > 2$  Atomen in der Basis kann man wie im letzten Abschnitt verfahren. Man findet eine akustische Mode, in der  $u = v = w = \dots$ , und  $p - 1$  optische Moden, in denen manche Atome außer Phase schwingen.

Zusammen ergeben sich damit folgende Moden

- 1 longitudinal akustisch (LA)
- 2 transversal akustisch (TA)
- $p - 1$  longitudinal optisch (LO)
- $2(p - 1)$  transversal optisch (TO)

also insgesamt  $3p$  Mode, wie man bei  $p$  Atomen pro Basis und 3 Dimensionen erwarten würde.

## Streuung am schwingenden Gitter

Wir betrachten noch einmal die Streuung einer Welle an einer Anordnung von Streuzentren, wie im letzten Kapitel, nur erlauben wir jetzt, dass die

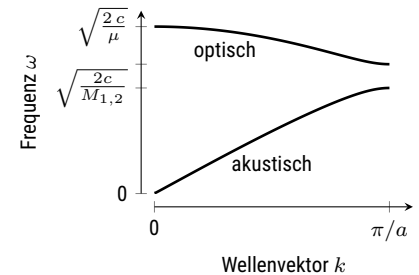


Abbildung 11.5: Dispersionsrelation der zweiatomigen Kette

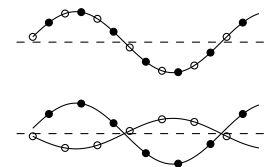


Abbildung 11.6: Schwingungsmuster bei langen Wellenlängen: oben: akustische Mode, unten: optische Mode. Dargestellt ist jeweils die Auslenkung als Funktion des Ortes.

Streuzentren sich leicht um ihre Ruheposition bewegen

$$\mathbf{r}_m(t) = \mathbf{R}_m + \mathbf{u}_m(t) \quad \text{mit} \quad \langle \mathbf{u}_m(t) \rangle = 0 \quad (11.21)$$

Die Amplitude der auslaufenden ebenen Welle mit der Richtungsänderung

$\mathbf{K} = \mathbf{k}_{\text{out}} - \mathbf{k}_{\text{in}}$  ist

$$A_S(t) \propto e^{-i\omega_0 t} \sum_m e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_m(t)} = e^{-i\omega_0 t} \sum_m e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_m} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_m(t)} \quad (11.22)$$

Da die Amplitude der Schwingung  $\mathbf{u}_m(t)$  klein ist gegenüber der Gitterkonstanten gilt für den interessanten Bereich von  $\mathbf{K}$ , dass  $\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_m(t) \ll 1$ . Daher können wir die zweite Exponentialfunktion in einer Reihe entwickeln und nach dem ersten Glied abbrechen<sup>4</sup>

$$e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_m(t)} \approx 1 - i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_m(t) \quad (11.23)$$

<sup>4</sup> Das zweite Glied braucht man unten für den Debye-Waller-Faktor.

Die Auslenkungen  $\mathbf{u}_m(t)$  beschreiben wir wieder wie oben als ebene Wellen, wobei wir hier den Wellenvektor  $\mathbf{q}$  nennen statt  $\mathbf{k}$ , um ihn vom Vektor der gestreuten Welle zu unterscheiden. Der Einfachheit halber betrachten wir auch nur akustische Moden. Damit wird

$$\mathbf{u}_m(t) = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{U}_{\mathbf{q}} e^{\pm i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m - \omega_{\mathbf{q}} t)} \quad (11.24)$$

Alles zusammen erhalten wir damit

$$A_S(t) \propto \sum_m e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_m} e^{-i\omega_0 t} - \sum_m \sum_{\mathbf{q}} i\mathbf{K} \cdot \mathbf{U}_{\mathbf{q}} e^{-i(\mathbf{K} \mp \mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_m} e^{-i(\omega_0 \pm \omega_{\mathbf{q}})t} \quad (11.25)$$

Der erste Term ist die schon aus dem letzten Kapitel bekannte elastische Streuung. Hier geht die Bewegung der Streuzentren nicht ein. Der zweite Term ist die inelastische Streuung, die proportional zur Amplitude  $\mathbf{U}_{\mathbf{q}}$  der Schwingung der Streuzentren ist. Für die elastische Streuung hatten wir im letzten Kapitel gesehen, dass die Summe über alle Atompositionen nur dann einen Beitrag liefert, wenn die Bedingung  $\mathbf{K} = \mathbf{G}$  erfüllt ist. Für die inelastische Streuung liefert die gleiche Argumentation die Bedingung

$$\mathbf{K} \mp \mathbf{q} = \mathbf{G} \quad \text{und} \quad \omega_{\text{out}} = \omega_0 \pm \omega_{\mathbf{q}} \quad (11.26)$$

Die Energie / Frequenz der gestreuten Welle ändert sich also bei inelastischer Streuung, wie beim Raman-Effekt in der Molekülphysik.

Die Bedingung lässt sich durch Multiplikation mit  $\hbar$  als Energie- und Impulserhalten schreibt

$$\hbar\omega_{\text{out}} = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_{\mathbf{q}} \quad (11.27)$$

$$\hbar\mathbf{k}_{\text{out}} = \hbar\mathbf{k}_0 \pm \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{G} \quad (11.28)$$

Dies ist ein wichtiger Schritt! Bei der Streuung (und anderen Effekten) verhalten sich Gitterschwingungen so als wären sie ein Teilchen. Dieses Teilchen nennt man *Phonon*. Es hat die Energie  $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$  und den Impuls  $\hbar\mathbf{q}$ . Das positive Vorzeichen beschreibt die Absorption (Vernichtung) eines Phonons, das negative die Emission (Erzeugung). Der Impuls  $\hbar\mathbf{G}$  wird auf den gesamten Kristall übertragen, ohne dabei Energie zu übertragen.<sup>5</sup> Der Impuls des Phonons ist allerdings kein 'echter' Impuls, sondern nur ein Quasiimpuls

<sup>5</sup> Wie beim Abprallen eines Balles von einer Wand.

oder Kristallimpuls, da ihm der Massetransport im Sinne von  $p = mv$  fehlt. Manchmal nennt man das Phonon ein 'Quasiteilchen', manchmal ist dieser Term aber auch für modifizierte ('dressed') elementare Teilchen reserviert.<sup>6</sup> Zumindest beschreibt es eine kollektive Anregung und ist damit ein Boson, weil natürlich eine Gitterschwingung mehr oder weniger stark angeregt sein kann und somit viele identische Phononen existieren können.

<sup>6</sup> Siehe 'quasiparticle' in engl. wikipedia.

## Experimente

Man kann inelastische Streuung genauso wie elastische Streuung mit diversen Arten von (Materie-)Wellen betreiben. Diese unterscheiden sich aber in ihre Energie bei gegebener Wellenlänge. Da bei inelastischer Streuung am Ende ein Energieunterschied von  $\hbar\omega_{\text{phonon}}$  gemessen werden soll, fällt dies je nach Art der Welle mehr oder weniger schwierig aus.

	Wellenlänge	Energie
Laser	5320 Å	2.3 eV
Röntgen	0.1 Å	100 keV
Neutronen	1 Å	100 meV

Tabelle 11.1: Typische Energien und Wellenlängen

Bei der Dispersionsrelation der Phononen ist der relevante Bereich des Wellenvektors  $q$  durch die erste Brillouin-Zone, also  $|q| \leq \pi/a$  gegeben. Die Änderung des Wellenvektors der (Materie-)Welle  $\mathbf{k}$  ist vom Betrag her maximal  $4\pi/\lambda$  (von  $+\mathbf{k}_0$  zu  $-\mathbf{k}_0$ ). Daher muss die Wellenlänge  $\lambda$  sinnvollerweise kleiner als  $2a$  sein, also im Bereich von wenigen Ångström liegen. Die Wellenlänge von sichtbarem Licht ist also viel zu lang, um die gesamte Brillouin-Zone abzudecken. Energieänderungen von einigen meV sind im Sichtbaren aber noch gut zu messen. Bei Röntgenstrahlen wird dies sehr schwierig, so dass Neutronenstreuung die Methode der Wahl ist, da hier die Energie der Phononen eine deutliche Änderung der Energie der Neutronen bewirkt.

## Inelastische Neutronenstreuung

Die Streubedingung konstruiert man auch im inelastischen Fall mit der Ewald-Kugel, wie im letzten Kapitel. Nur kommt hier nun zusätzlich der Vektor  $q$  des Phonons hinzu, der entweder zu  $\mathbf{k}_0$  addiert oder subtrahiert wird. Je nach dem liegt  $\mathbf{k}$  dann entweder innerhalb<sup>7</sup> oder außerhalb der Kugel, aber nicht mehr auf der Ewald-Kugel wie im elastischen Fall.

Man misst also für jede Richtungsänderung  $\mathbf{k}$  die Änderung der Energie / Wellenlänge des Neutronenstrahls. Zusammen mit der bekannten Struktur und Orientierung des Kristallgitters und damit der Gittervektoren  $\mathbf{G}$  kann man so die vollständige Dispersionsrelation der Phononen bestimmen.

<sup>7</sup>  $|k|$  kleiner,  $\lambda$  größer,  $\omega$  kleiner als im einfallenden Strahl, also Emission eines Phonons

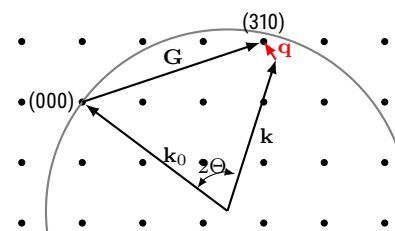
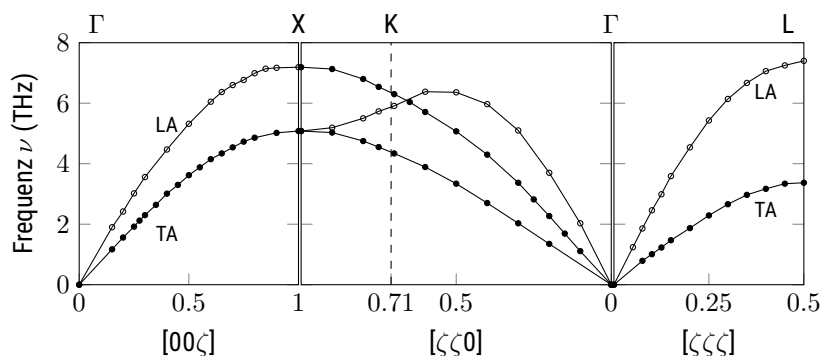


Abbildung 11.7: Ewald Kugel inelastisch

## Beispiel: Kupfer

Kupfer bildet einen kubisch-flächenzentrierten Kristall mit einatomiger Basis. Der reziproke Raum ist also kubisch-raumzentriert. Die Gitterkonstante beträgt  $3.6 \text{ \AA}$ . Abb. 3.9 zeigt die Dispersionsrelation der Phononen, die durch inelastische Neutronenstreuung gemessen wurde. Aufgetragen ist die Frequenz  $\nu$  des Phonons (aus der Änderung der Energie der Neutronen) über dem Wellenvektor  $\mathbf{q}$ , der sich aus der Änderung des Wellenvektors des Neutronenstrahls ergibt. Der Wellenvektor  $\mathbf{q}$  ist in Form seiner Miller-Indizes angegeben, die sich hier wie in allen kubischen Gittern üblich auf die konventionelle, also primitiv kubische Zelle beziehen. Die horizontale Achse ist mit dem Wert  $\zeta$  beschriftet, der ein- oder mehrmals in den Miller-Indizes vorkommt. Alle dargestellten Wellenvektoren liegen damit entweder auf der Achse, der Flächen- oder der Raumdiagonalen der konventionellen Zelle (erstes bis drittes Intervall). Die horizontale Achse ist entsprechend dem Betrag des Wellenvektors  $|\mathbf{q}|$  skaliert, d.h. der Abstand  $\zeta = 0 \dots 0.5$  verhält sich wie  $1$  zu  $\sqrt{2}$  zu  $\sqrt{3}$ . Die gesamte Abbildung stellt die Frequenz der Phononen entlang einem Pfad im reziproken Raum dar, der in Abbildung 3.8 dargestellt ist. Dabei kann man ausnutzen, dass reziproke Gittervektoren  $\mathbf{G}$  addiert werden können ohne etwas zu verändern (siehe Abb. 3.4)



Die Dispersionsrelation ähnelt zumindest in Richtungen hoher Symmetrie, also  $[001]$  und  $[111]$  dem einfachen Modell der linearen einatomigen Kette. Es gibt nur akustische Zweige, weil nur ein Atom in der Basis vorhanden ist. Die transversalen Moden sind entlang der hoch-symmetrischen Richtungen zweifach entartet. In die Richtung  $[110]$  wird die Entartung aufgehoben.

## Beispiel: Galliumarsenid (GaAs)

Galliumarsenid (GaAs) besitzt ebenfalls eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur, aber mit einer zweiatomigen Basis, eben eine Zinkblende-Struktur. Die Gitterkonstante der konventionellen Einheitszelle beträgt  $5.7 \text{ \AA}$ . Die Abbildung zeigt analog zu oben die Dispersionsrelation. Wir finden nun auch einen optischen Zweig, da zwei Atome in der Basis sind. Die transversalen Zweige sind wieder in die hoch-symmetrische  $[001]$  und  $[111]$  Richtung entartet. In die  $[110]$  Richtung ist diese Entartung aufgehoben und wir finden 6 Zweige (2 Atome mal 3 Raumrichtungen).

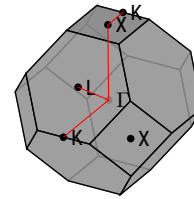


Abbildung 11.8: Punkte hoher Symmetrie in der Brillouin-Zone werden durch große Buchstaben gekennzeichnet. der  $\Gamma$ -Punkt ist die Mitte der BZ, also  $k = 0$ . Der Pfad  $\Gamma$ -X-K- $\Gamma$ -L nutzt aus, dass Punkte mehrfach vorkommen.

Abbildung 11.9: Phononen-Dispersion in Kupfer (Daten aus Svensson\_cu).



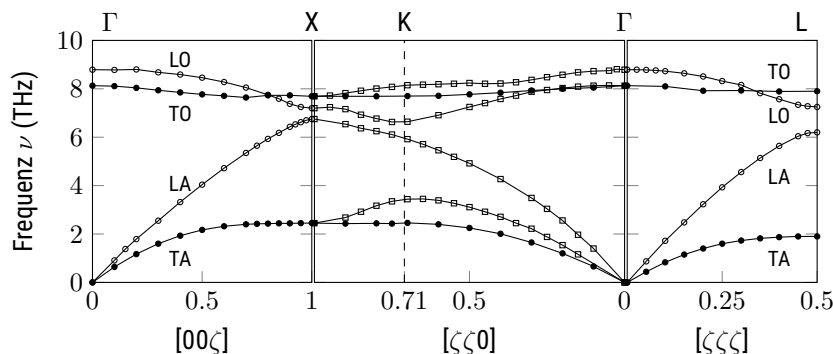


Abbildung 11.10: Phononen-Dispersion in GaAs (Daten aus **Strauch\_gaas**).

## Inelastische Streuung von Licht: Raman und Brillouin

Der Wellenvektor eines sichtbaren Photons ist viel kürzer als der Rand der Brillouin-Zone also

$$k_{\text{Licht}} = \frac{2\pi}{\lambda} \ll k_{\text{phonon}} \approx \frac{\pi}{a} \quad (11.29)$$

Das Verhältnis ist etwa 1:1000. Wenn man die Dispersionsrelation von Phononen und Photonen ins gleiche Diagramm zeichnet, dann sind die Photonen ein quasi senkrechter Strich. Mit sichtbarem Licht kann man daher die Dispersionsrelation der Phononen nur in der Nähe von  $k \approx 0$  messen. Wenn dabei optische Phononen erzeugt oder vernichtet wird, dann entspricht dies der Raman-Streuung aus der Molekülphysik und Energieunterscheiden von Stokes- und Anti-Stokes-Linie von einigen 10 meV. Wenn akustische Phononen involviert sind, dann bezeichnet man dies als Brillouin-Streuung mit Energieunterscheiden von etwa 0.1 meV, die nur sehr aufwändig messbar sind.

## Anwendung: Akusto-optischer Modulator

Akustische Phononen finden in Form des akusto-optischen Modulators eine wichtige Anwendung in der Optik: eine laufende longitudinale Ultraschallwelle, also akustische Phononen, entspricht einer periodische Modulation des Brechungsindex des Materials. Dies ist damit ein Phasengitter für einen Lichtstrahl, der senkrecht zur Ultraschallwelle durch das Material läuft. Der Lichtstrahl wird damit an dem Gitter gebeugt und in verschiedene Ordnungen aufgespalten.

Dies kann auf verschiedene Weisen genutzt werden. In einfachsten Fall als Schalter: nur wenn die Ultraschallwelle anliegt existiert eine erste Beugungsordnung. Damit kann ein Strahl schnell (ns) an- und aus-geschaltet werden, wenn man den Ultraschall-Generator schaltet. Durch Variation der Amplitude der Ultraschallwelle kann eine beliebige Amplituden-Modulation des Lichtstrahls erreicht werden.

Die Beugung in die plus erste Ordnung entspricht der Absorption eines Ultraschall-Phonons, die in die minus erste Ordnung der Emission. Damit ist klar, dass die Beugung auch mit einer Frequenzverschiebung einher geht. Es muss schließlich Energie- und Impuls-Erhaltung gelten. Auf diese Weise ist es möglich, sehr schmalbandige und frequenzstabile Laser im sichtbaren Spektralbereich (Frequenz ca. 300 THz) um die Frequenz des Phonons (ca. 10–

100 MHz) zu verstimmen. Wenn man die Frequenz des Ultraschall-Generators kontinuierlich ändert, dann kann man so einen kleinen Frequenzbereich kontrolliert abfahren.

Gleichzeitig ändert sich damit auch der Beugungswinkel. So kann ein Lichtstrahl sehr schnell in verschiedene, kontinuierlich änderbare Richtungen abgelenkt werden, was in manchen optischen Mikroskopen Verwendung findet.

# Kapitel 12

## Wärmekapazität der Phononen

Markus Lippitz

9. März 2021

### Ziele

- Sie können das Konzept der Zustandsdichte benutzen, um damit die Wärmekapazität fester Stoffe zu erklären, wie unten für Kupfer gezeigt.
- Sie können die Modelle von Einstein und Debye erklären und vergleichen, beispielsweise unter welchen Umständen welches bessere Ergebnisse liefert.

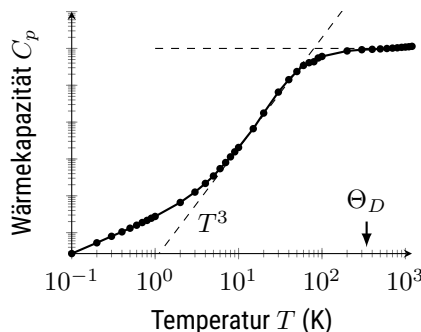
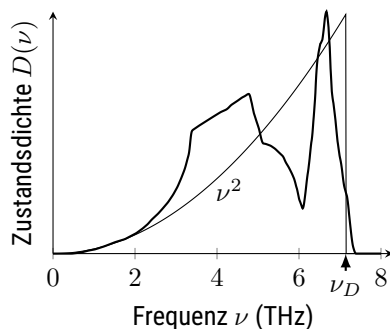


Abbildung 12.1: *links*: Zustandsdichte von Phononen in Kupfer (dick) verglichen mit dem Debye-Modell (dünn). Daten digitalisiert aus **Svensson\_cu**. *rechts*: Wärmekapazität von Kupfer verglichen mit der  $T^3$ -Abhängigkeit des Debye-Modells. Daten aus **Data\_notebook**.

### Wärmekapazität

Die Wärmekapazität eines Stoffes beschreibt den Zusammenhang zwischen der Änderung der Temperatur  $T$  durch die Änderung der inneren Energie  $U$  beispielsweise durch Wärmezufuhr, also

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=\text{const.}} \quad (12.1)$$

bei konstantem Volumen  $V$  des Stoffes. Messtechnisch ist  $C_P$ , also die Wärmekapazität bei konstantem Druck  $P$  einfacher, jedoch ist die theoretische Beschreibung von  $C_V$  einfacher. Bei Festkörpern ist der Unterschied gering, da diese sich (zumindest im Vergleich zu Gasen) wenig mit steigender Temperatur ausdehnen.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

Im Experiment findet man, dass die Wärmekapazität fester Stoffe mit der Temperatur steigt und sich dem Wert des Gesetzes von Dulong-Petit annähert

$$C_V = 3 N_A k_B \approx 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} . \quad (12.2)$$

Der Verlauf von  $C_V$  bei niedrigeren Temperaturen ist eine einfach zu bestimmende makroskopische Größe, die viel über den mikroskopischen Aufbau des Festkörpers aussagt. Wir werden sehen, dass sie zumindest bei Nichtleitern vollständig durch die quantisierte Gitterschwingungen und so die Teilcheneigenschaft der Phononen bestimmt ist. Das Modell dazu geht auf A. Einstein zurück, auch wenn er bei der Zustandsdichte  $D(\omega)$  vereinfachende Annahmen getroffen hat. Die Innere Energie  $U(T)$  ist

$$U(T) = \int_{\omega=0}^{\infty} \hbar\omega \langle n(\omega, T) \rangle D(\omega) d\omega . \quad (12.3)$$

Bei jeder Frequenz  $\omega$  existieren Phononen in der Dichte  $D(\omega)$  der möglichen Zustände pro Frequenzintervall, der Energie pro Phonon  $\hbar\omega$  und der Besetzung  $\langle n(\omega, T) \rangle$ . Die Innere Energie ist dann das Integral über alle Frequenzen, und die Wärmekapazität die Ableitung davon nach der Temperatur  $T$ .

### Zustandsdichte im reziproken Raum $D(k) dk$

Zunächst betrachten wir nicht die eigentlich benötigte Zustandsdichte im Frequenzraum  $D(\omega)d\omega$  sondern die im reziproken Raum  $D(k)dk$ . Die Argumentation und die Rechenschritte sind dabei dieselben, die auch bei der Herleitung der optischen Modendichte bei der Schwarzkörperstrahlung verwendet wurde<sup>1</sup>, auf die wir weiter unten eingehen werden.

<sup>1</sup> z.B. Vorlesung EPB2 Atome, Kerne, Teilchen

Bisher hatten wir uns über die Länge unsere ein- oder mehratomigen Kette keine Gedanken gemacht. Wenn sie endlich lang sein soll, was ja notgedrungen der Fall ist, dann können die Enden entweder frei sein, also keine Kraft auf sie wirken, also  $\ddot{u} = 0$  sein. Oder sie können fest sein, also ohne Bewegung, also  $u = 0$ . Eine dritte Möglichkeit sind periodische Randbedingungen, also eine ringförmige Kette mit  $u_0 = u_N$  bei  $N$  Atomen in der Kette. Wir benutzen hier diese Randbedingung, die anderen geben das gleiche Ergebnis. Die Auslenkung der Masse am Index  $s$  ist mit dem Ansatz der ebenen Welle

$$u_s = u e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{s}\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} \quad (12.4)$$

mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  im reziproken Raum und dem Gittervektor  $\mathbf{a}$  im Realraum. Die Randbedingung  $u_0 = u_N$  erfordert dann

$$N k a = 2\pi n , \quad (12.5)$$

wobei  $n$  eine beliebige ganze Zahl ist und wir die Beträge der Vektoren eingesetzt haben. Die Gesamtlänge der Kette ist  $L = Na$ . Damit kann  $k$  nur diskrete Werte annehmen, die den Abstand  $\Delta k$  haben

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L} . \quad (12.6)$$

Die Dichte  $D(k) dk$  der möglichen Werte von  $k$  auf der  $k$ -Achse ein Wert pro  $\Delta k$ , also

$$D(k) dk = \frac{L}{2\pi} dk . \quad (12.7)$$

Die Zustandsdichte ist im  $k$ -Raum also konstant. Analog kann man im Zwei- oder Dreidimensionalen verfahren, also bei Quadraten oder Kuben der Kantenlänge  $L$ . Die Zustandsdichte ist

$$D(k) = \frac{N_{\text{PEZ}}}{V_{\text{BZ}}} = \frac{V_{\text{Kristall}}}{(2\pi)^d} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \quad (12.8)$$

mit der Dimensionalität  $d$  und der Anzahl der primitiven Einheitszellen  $N_{\text{PEZ}}$ . Das ist wie oben die Zustandsdichte für eine Art der Bewegung. Bei  $p$  Atomen je Einheitszelle gibt es  $3p$  Äste in der Dispersionsrelation und die Gesamt-Zustandsdichte ist entsprechend größer.

Was ist hier passiert? Die physikalisch sinnvollen Werte von  $k$  waren schon im letzten Kapitel nach oben beschränkt, weil es nicht hilft, wenn die Welle schneller oszilliert als der Abstand der Atome ist. Bei einem Ring von Atomen ist nun aber auch nicht jede Wellenlänge wählbar, da nur stehende Wellen auf dem Ring möglich sind.<sup>2</sup> Mögliche Werte der Wellenlänge haben die Form  $\lambda_0/n$ , und damit mögliche Werte des Wellenvektors  $n/\lambda_0$ . Dadurch wird die  $k$ -Achse diskret. Dies spielt aber nur bei der Zustandsdichte eine Rolle, da die Punkte so dicht liegen, dass dies höchstens bei sehr kleinen Kristallen auflösbar ist.

Aus dem Blickwinkel der Normalmoden findet sich das gleiche Ergebnis. Bei  $p$  Atomen je primitiver Einheitszelle und  $N_{\text{PEZ}}$  primitiven Einheitszellen im Kristall erwarten wir  $3p N_{\text{PEZ}}$  Normalmoden. In der Dispersionsrelation der Phononen gibt es dann  $3p$  Äste und  $N_{\text{PEZ}}$  diskrete Werte auf der  $k$ -Achse, also ebenso viele Zustände für Phononen wie Normalmoden.

## Zustandsdichte im Frequenz-Raum $D(\omega) d\omega$

Eine Zustandsdichte ist die Anzahl von Zuständen in einem festen Intervall, bisher einem festen Intervall auf der  $k$ -Achse, jetzt auf der  $\omega$ -Achse. Da der Zusammenhang zwischen Wellenvektor und Frequenz kein konstanter Faktor ist, ist dies nicht völlig trivial. Die Wahl des Intervalls ist typischerweise in der Variablen der Zustandsdichte kodiert, also  $D(x)$  meint eigentlich  $D(x) dx$ . Es ist trotzdem sinnvoll, das  $dx$  möglichst oft explizit mit zu schreiben.

Im Eindimensionalen können wir einfach mit  $d\omega$  erweitern

$$D(k) dk = \frac{L}{2\pi} \frac{dk}{d\omega} d\omega = \frac{L}{2\pi} \frac{1}{v_g} d\omega = D(\omega) d\omega \quad (12.9)$$

mit der Gruppengeschwindigkeit  $v_g = d\omega/dk$ .

Im Zwei- oder Dreidimensionalen gehen wir einen anderen Weg. Wir nutzen aus, dass im reziproken Raum die Zustände äquidistant sind, die Zustandsdichte also konstant ist. Alle Zustände bei gegebenem, festem  $\omega$  bilden die Fläche<sup>3</sup>  $S(\omega)$ . Die Zustände bei  $\omega + d\omega$  bilden eine weitere Fläche. Wir zählen somit die Zustände im Intervall  $d\omega$ , indem wir das Volumen zwischen den beiden Flächen bestimmen und mit der Zustandsdichte im  $k$ -Raum multiplizieren

$$D(\omega) d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \int_{\omega=\text{const.}}^{\omega+d\omega=\text{const.}} d\mathbf{k} \quad (12.10)$$

Das Volumenelement  $d\mathbf{k}$  teilen wir auf in einen Teil entlang der Fläche konstanter Frequenz  $S(\omega)$  und einem Teil senkrecht dazu:  $d\mathbf{k} = dk_{\perp} dS_{\omega}$ . Weil

<sup>2</sup> Analog stehende Wellen auf einer endlichen Kette mit freien / festen Randbedingungen

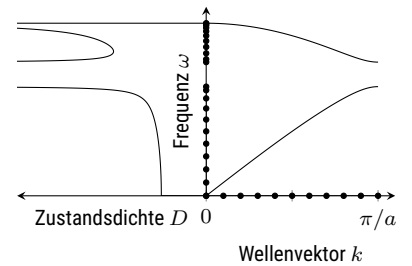


Abbildung 12.2: Lineare zweiatomige Kette: Zustandsdichte (links) und Dispersionsrelation (rechts). Zustände (Kreise) sind äquidistant auf der  $k$ -Achse, aber nicht mehr auf der  $\omega$ -Achse. Die Zustandsdichte divergiert an den van-Hove-Singularitäten, wenn die Gruppengeschwindigkeit Null wird.

<sup>3</sup> in 3D, sonst Kurve in 2D

sich  $\omega$  in Richtung  $dS_\omega$  nicht ändert, kann man dann die Gruppengeschwindigkeit schreiben als

$$v_g = \left| \frac{d\omega}{d\mathbf{k}} \right| = \left| \frac{d\omega}{dk_\perp} \right| \quad (12.11)$$

und so

$$d\mathbf{k} = dk_\perp dS_\omega = dS_\omega \frac{d\omega}{|v_g|} \quad (12.12)$$

Damit erhalten wir

$$D(\omega)d\omega = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^d d\omega \int_{\omega=\text{const.}} \frac{1}{|v_g|} dS_\omega \quad (12.13)$$

Wir müssen also nur noch ein Oberflächenintegral über eine Fläche konstanter Frequenz  $\omega$  ausführen und dabei den Kehrwert der Gruppengeschwindigkeit integrieren. Einfach wird dies im isotropen Fall, wenn die Frequenz  $\omega$  der Phononen nur vom Betrag des Wellenvektors  $k$  abhängt und nicht von seiner Richtung. Damit sind die Flächen konstanter Frequenz Kugeln mit dem Radius  $k$ . Die Gruppengeschwindigkeit ist dann natürlich auch konstant über die Kugeloberfläche. Wir erhalten dann

$$D(\omega)d\omega = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{4\pi k^2}{|v_g|} d\omega \quad (12.14)$$

wobei  $k$  hier als  $k(\omega)$  zu verstehen ist.

Sowohl im eindimensionalen als auch im dreidimensionalen Fall geht die Gruppengeschwindigkeit als Kehrwert ein. In der zweiatomigen Kette beispielsweise geht diese asymptotisch gegen Null in der Nähe der Bandlücke, wodurch der Integrand in Gl. 4.13 divergiert. Diese Punkte nennt man *van Hove Singularitäten*. Im Eindimensionalen divergiert hier die Zustandsdichte. In zwei und drei Dimensionen finden sich davon noch endlich hohe Spitzen (siehe Abbildung 4.1 am Anfang des Kapitels).

## Einstein-Modell der Wärmekapazität

Gehen wir zurück zur inneren Energie als Summe über die Energien der Phononen in Gl. 4.3. Wir hatten dazu (wie auch im Kapitel davor) die Phononen als die Quanten der Gitterschwingung angenommen. Jedes Phonon trägt die Energie  $\hbar\omega$  bei. Phononen sind Bosonen, d.h. jede Gitterschwingung ist mehrfach anregbar, was die unterschiedliche Auslenkung beschreibt. Damit wird die Besetzungsfunktion  $\langle n(\omega, T) \rangle$  eine Bose-Einstein-Verteilung

$$\langle n(\omega, T) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (12.15)$$

Einstein macht nun auch die weitergehende Annahme, dass nur ein Oszillator zur Zustandsdichte beiträgt, also  $D(\omega) \propto \delta(\omega_0 - \omega)$ . Damit wird Gl. 4.3.

$$U(T) = 3N \frac{\hbar\omega_0}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1} \quad (12.16)$$

bei  $N$  Atomen im Kristall. Der zusätzliche Faktor 3 berücksichtigt die drei Schwingungs-Freiheitsgraden je Atom. Die Wärmekapazität ist die Ableitung

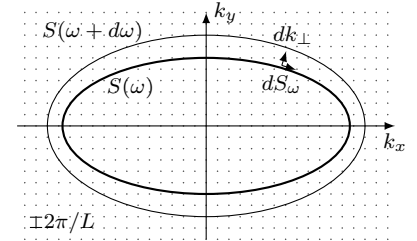


Abbildung 12.3: Skizze zur Bestimmung der Zustandsdichte im Frequenzraum.

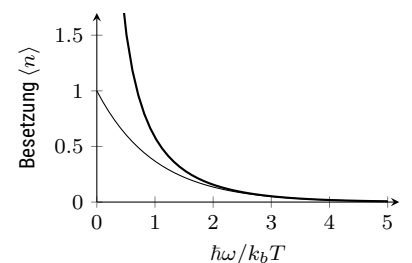


Abbildung 12.4: Die mittlere Besetzung  $\langle n \rangle$  eines Zustands nach der Bose-Einstein-Verteilung (dick) im Vergleich zur Maxwell-Boltzmann-Verteilung (dünn) der klassischen Physik.

davon nach der Temperatur  $T$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N k_B \left( \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1 \right)^2} . \quad (12.17)$$

Bei großen und kleinen Temperaturen  $T$  geht dies gegen

$$\text{für } k_B T \gg \hbar\omega_0 \quad C_V \approx 3N k_B , \quad (12.18)$$

$$\text{für } k_B T \ll \hbar\omega_0 \quad C_V \propto e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} . \quad (12.19)$$

Damit haben wir glücklicherweise das Dulong-Petit-Gesetz bei hohen Temperaturen wiedergefunden. Bei niedrigen Temperaturen steigt die Wärmekapazität exponentiell mit der Temperatur.

Experimentell findet man auch diesen exponentiellen Anstieg, insbesondere wenn die wirkliche Zustandsdichte  $D(\omega)$  im relevanten Energie- / Temperatur-Bereich durch einen starken Peak dominiert wird. Ein gutes Beispiel ist Diamant oder Silizium (siehe unten). Insbesondere bei noch tieferen Temperaturen findet man dann aber auch eine Abweichung vom Einstein-Modell, wenn eben die breite Verteilung der Zustände beiträgt und die Zustände im Peak selbst nicht mehr besetzt sind.

## Debye-Modell der Wärmekapazität

Die Näherung der Zustandsdichte als deltaförmig ist schon weitgehend. Im Modell von P. Debye wird ein größerer Frequenzbereich erlaubt. Es macht die Annahme, dass die Phasengeschwindigkeit  $v$  für alle Wellenvektoren  $k$  konstant ist. Im letzten Kapitel hatten wir gesehen, dass dies für die akustischen Phononen in der Nähe von  $k \approx 0$  gilt. Hier wird nun angenommen, dass es bis zu  $k \approx \pi/a$  gilt, und dass nur akustische Phononen vorhanden sind, also nur ein Atom in der Basis ist.

Die Dispersionsrelation ist also  $\omega = v |k|$  und somit die Zustandsdichte

$$D(\omega)d\omega = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{4\pi \omega^2}{v^3} d\omega \quad (12.20)$$

quadratisch in der Frequenz  $\omega$ . Die maximale Frequenz, bis zu der die Zustandsdichte quadratisch steigt, wird Debye-Frequenz  $\omega_D$  genannt und ergibt sich aus dem Gesamtzahl der Zustände, also der Zahl  $N$  der Atome im Kristall

$$N = \int_0^{\omega_D} \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{4\pi \omega^2}{v^3} d\omega . \quad (12.21)$$

Man erhält mit  $N = (L/a)^3$

$$\omega_D = v \frac{\pi}{a} \sqrt[3]{6/\pi} . \quad (12.22)$$

Der Term  $\sqrt[3]{6/\pi}$  verdient etwas Aufmerksamkeit. Wir haben in diesem Modell Zustände angenommen, die alle innerhalb einer Kugel im reziproken Raum mit Radius  $k_D = \omega_D/v$  liegen. In manche Richtungen ragt diese Kugel über den Rand der ersten Brillouin-Zone hinaus, der bei  $k = \pi/a$  liegt. In den Ecken der kubischen Brillouin-Zone hat der Wellenvektor aber

den Betrag  $k = \pi/a\sqrt{3}$ . Diese Ecken liegen außerhalb der Kugel, da  $\sqrt{3} \approx 1.73 > 1.24 \approx \sqrt[3]{6/\pi}$ .

Die innere Energie (Gl. 4.3) wird im Debye-Modell

$$U = 3 \int_0^{\omega_D} \hbar\omega \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{4\pi\omega^2}{v^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad . \quad (12.23)$$

Der zusätzliche Faktor 3 berücksichtigt wieder die drei Schwingungs-Freiheitsgrade. Wir führen die Debye-Temperatur  $\Theta$  ein mit  $k_B \Theta = \hbar\omega_D$  und die Abkürzungen

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad \text{und} \quad x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\Theta}{T} \quad (12.24)$$

und erhalten für die Wärmekapazität

$$C_V = 9N k_B \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad . \quad (12.25)$$

Für hohe Temperaturen, also  $x_D \rightarrow 0$ , also  $\hbar\omega_D \ll k_B T$  finden wir wie erwartet das Dulong-Petit-Gesetz. Für tiefe Temperaturen also  $x_D \rightarrow \infty$ , also  $\hbar\omega_D \gg k_B T$  erhalten wir

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad . \quad (12.26)$$

Also eine  $T^3$ -Abhängigkeit der Wärmekapazität. Mit fallender Temperatur fällt also die Wärmekapazität im Debye-Modell nicht so schnell, nicht exponentiell, wie im Einstein-Modell. Es gibt auch bei tiefen Temperaturen noch besetzte Zustände, die zur Wärmekapazität beitragen.

Dies findet man auch experimentell in sehr vielen Materialien, solange der Beitrag der Elektronen zur Wärmekapazität keine Rolle spielt (siehe Abbildung 4.1 am Anfang des Kapitels). Für Kupfer beträgt die Debye-Temperatur  $\Theta = 343$  K, was einer Debye-Frequenz  $\nu_D = 7.14$  THz entspricht.

## Beispiel Silizium

In manchen Materialien ist die Übereinstimmung der experimentell gefundenen Zustandsdichte mit den Annahmen des Debye-Modells nicht ganz so gut. Ein Beispiel ist Silizium. Trotzdem findet man in der Wärmekapazität den  $T^3$ -Verlauf bei tiefen Temperaturen ( $\Theta_D = 645$  K). Bei höheren Temperaturen passt aber das Einstein-Modell ebenso gut. Man findet in der Zustandsdichte Peaks, die sich gut durch Delta-Funktionen annähern lassen. In die Abbildung sind zwei Modelle mit  $\nu_0 = 10$  THz, bzw. 15 THz eingezeichnet.

## Photonen und Phononen

Es ist sicherlich hilfreich, Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen Photonen und Phononen zu diskutieren. Photonen sind wie Phononen quantisiert, tragen die Energie  $\hbar\omega$ , aber einen echten Impuls  $\hbar\mathbf{k}$ , nicht 'nur' einen Quasiimpuls. Der physikalisch sinnvolle Bereich des Wellenvektors ist auch nicht auf die erste Brillouin-Zone limitiert, sondern kann beliebige Werte annehmen. Die Dispersionsrelation ist linear, zumindest im Vakuum:



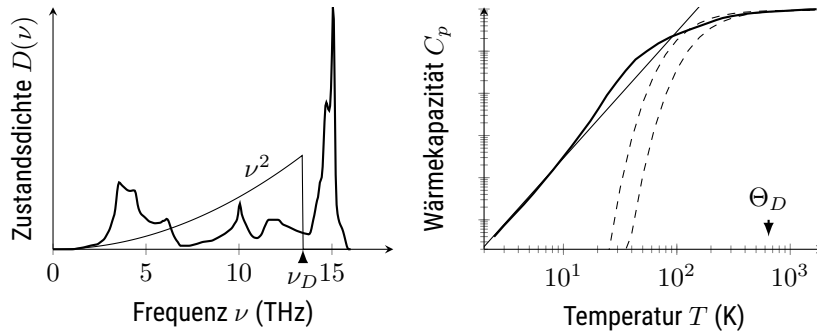


Abbildung 12.5: *links*: Zustandsdichte von Phononen in Silizium (dick) verglichen mit dem Debye-Modell (dünn). Daten digitalisiert aus **dolling66\_si**. *rechts*: Wärmekapazität von Silizium verglichen mit dem Debye-Modells (durchgezogen) und dem Einstein-Modell ( $\nu_0 = 10$  bzw. 15 THz). Daten aus **Flubacher59\_si** und **Okhotin72\_si**.

$\omega = c_0 |\mathbf{k}|$ . In Medien ändert sich aber die Lichtgeschwindigkeit, so dass dann  $\omega = c_0 |\mathbf{k}|/n$  wird, mit dem Brechungsindex  $n$ .

Die Zustandsdichte leitet man beispielsweise über stehende Wellen in einem kubischen Resonator her. Man erhält das gleiche Ergebnis wie für Phononen in drei Dimensionen

$$D(k)dk = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 dk \quad . \quad (12.27)$$

Die Gruppengeschwindigkeit ist in diesem Fall die Lichtgeschwindigkeit  $c_0$  und im Vakuum konstant. Damit erhält man

$$D(\omega)d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi\omega^2}{c_0^3} d\omega = L^3 \frac{\omega^2}{2\pi^2 c_0^3} d\omega \quad . \quad (12.28)$$

Oft schreibt man dies als Zustandsdichte<sup>4</sup> pro Frequenzintervall und Raumelement, teilt also durch  $L^3$ . Ebenso findet man Darstellungen mit der Frequenz  $\nu = \omega/2\pi$

<sup>4</sup> hier  $\tilde{D}$  genannt

$$\tilde{D}(\nu)d\nu = \frac{4\pi\nu^2}{c_0^3} d\nu \quad . \quad (12.29)$$

Ebenso wie bei den Phononen muss man diese Zustandsdichte noch mit der Zahl der Äste in der Dispersionsrelation multiplizieren. Es sind hier nicht  $3p$  (bei  $p$  Atomen in der Einheitszelle), sondern nur 2 wegen den beiden orthogonalen Polarisationsrichtungen.

Die innere Energie eines Lichtfelds berechnet sich genauso wie bei den Phononen (Gl. 4.3), nur dass hier nun schon der Faktor 2 für die Polarisationsrichtungen berücksichtigt ist und die Energiedichte pro Volumen angegeben ist

$$\tilde{U}(T) = 2 \int_{\omega=0}^{\infty} \hbar\omega \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \frac{\omega^2}{2\pi^2 c_0^3} d\omega \quad . \quad (12.30)$$

Der Term unter dem Integral ist das bekannte Schwarzkörper-Spektrum.



# Anhang



# Anhang A

## Julia und Pluto

Markus Lippitz  
26. September 2021

Wir benutzen in dieser Veranstaltung die Programmiersprache *Julia*<sup>1</sup> für graphische Veranschaulichungen und numerische ‘Experimente’. Ich bin überzeugt, erst wenn man einen Computer überreden kann, etwas zu tun, ein Model darzustellen, einen Wert auszurechnen, erst dann hat man es wirklich verstanden. Vorher hat man nur die ganzen Probleme noch nicht gesehen.

<sup>1</sup><https://julialang.org>

Man kann Julia mit verschiedenen Benutzeroberflächen verwenden. Wir benutzen *Pluto*.<sup>2</sup>

<sup>2</sup><https://github.com/fonsp/Pluto.jl>

### Julia

Julia ist eine Programmiersprache, die für Numerik und wissenschaftliches Rechnen entwickelt wurde. Sie ist ein Mittelding zwischen Matlab, Python und R. Aus meiner Sicht übernimmt sie jeweils das Beste aus diesen Welten und eignet sich so gerade für Einsteiger. Wir werden im Laufe des Semesters verschiedene Beispiel-Skripte zusammen besprechen, und es wird auch numerische Übungsaufgaben geben.

### Ein Beispiel

Lassen Sie uns zunächst ein einfaches Beispiel betrachten.

```
using Plots
x = range(0, 2 * pi; length=100)
plot(x, sin.(x); label="ein Sinus")
```

Für manche Dinge benötigt man Bibliotheken, die man mit `using` laden kann. Halten sie sich bei der Auswahl der Bibliotheken zunächst an die Beispiele, die ich zeige.

Dann definieren wir eine Variable `x` (einfach durch benutzen) als äquidistanter ‘Zahlenstrang’ zwischen 0 und  $2\pi$  mit 100 Werten. Funktionen wie `range` haben immer benötigte Parameter, die über ihre Position in der Parameterliste definiert sind (hier: Anfangs- und End-Wert), sowie weitere optionale. Diese folgen nach einem Semikolon in der Form `<Parameter>=<Wert>`.

Schließlich zeichnen wir die Sinus-Funktion über diesen Wertebereich. Beachten sie den Punkt in `sin.(x)`. Er bedeutet ‘wende `sin` auf alle Elemente von `x` an’. Das ist sehr praktisch.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons “Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International”](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

## Informationsquellen

Aktuell ist die Version 1.6.2. Mit der Version 1.0 hat sich einiges geändert. Ignorieren sie Webseiten, die älter als 2 Jahre sind, bzw. die sich auf eine Version vor 1.0 beziehen.

*Offizielle Dokumentation* auf der website<sup>3</sup>. Oder fragen Sie google mit 'Julia' als Stichwort oder mit der Bibliothek / Funktion und angehängter Endung '.jl'.

<sup>3</sup> <https://docs.julialang.org/en/v1/>

*Beispiele* Julia by example<sup>4</sup>, Think julia<sup>5</sup>, Introduction to Computational Thinking<sup>6</sup>

<sup>4</sup> <https://juliabyexample.helpmanual.io/>

<sup>5</sup> <https://benlauwens.github.io/ThinkJulia.jl/latest/book.html>

<sup>6</sup> <https://computationalthinking.mit.edu/Spring21/>

*Unterschiede* Vergleich<sup>7</sup> mit Matlab, Python und anderen Sprachen. Und als Übersichtstabelle<sup>8</sup>

<sup>7</sup> <https://docs.julialang.org/en/v1/manual/noteworthy-differences/>

<sup>8</sup> <https://cheatsheets.quantecon.org/>

*Cheat Sheets* Allgemein<sup>9</sup> und für Plots<sup>10</sup>

<sup>9</sup> <https://juliadocs.github.io/Julia-Cheat-Sheet/>

<sup>10</sup> <https://github.com/sswatson/cheatsheets/>

## Benutzeroberflächen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, wie man kürzere oder längere Programme in Julia schreiben kann. Hier eine Auswahl

*Kommandozeile und Editor* Man kann Julia interaktiv an der Kommandozeile (REPL, read-eval-print loop) benutzen. In einem externen Editor könnte man wiederholende Kommandos in Skript-Dateien schreiben.

*IDE* Das geht komfortabler mit einer integrierten Umgebung, beispielsweise Juno<sup>11</sup>, oder einer Julia-Erweiterung<sup>12</sup> für Visual Studio Code. Das ist sicherlich die Herangehensweise bei größeren Projekten.

<sup>11</sup> <https://junolab.org/>

<sup>12</sup> <https://www.julia-vscode.org/>

*Jupyter notebook* Jupyter<sup>13</sup> setzt sich zusammen aus Julia, Python und R. Diese drei Sprachen kann man in einem Notebook-Format benutzen. Programmcode steht dabei in Zellen, die Ausgabe und auch beschreibender Text und Grafiken dazwischen. Das eignet sich besonders, wenn Rechnungen von Beschreibungen oder Gleichungen begleitet werden sollen, beispielsweise in (Praktikums-)Protokollen oder Übungsaufgaben.

<sup>13</sup> <https://jupyter.org/>

Mathematica hat ein ähnliches Zellen-Konzept. Ein Nachteil ist, dass Zellen den Zustand des Kernels in der Reihenfolge ihrer Ausführung beeinflussen. Die Reihenfolge muss aber nicht der in der Datei entsprechen; insbesondere ändert ein Löschen der Zellen den Kernel nicht. Das kann sehr verwirrend sein, oder man muss der Kernel oft neu starten.

*Pluto* Man kann auch in Pluto<sup>14</sup> Programmcode, Text und Grafik mischen. Das Zellen-Konzept von Pluto ist das aber von Excel, limitiert auf eine Excel-Spalte. Die Anordnung der Gleichungen in den Zellen spielt keine Rolle. Alles wird nach jeder Eingabe neu evaluiert. Eine Logik im Hintergrund sorgt dafür, dass nur unbedingt notwendige Berechnungen neu ausgeführt werden. Aus meiner Sicht sollte das für Anfänger intuitiv zu bedienen sein und für kleiner Projekte völlig ausreichen sein. *Wir benutzen Pluto als Oberfläche in dieser Veranstaltungen.*

<sup>14</sup> <https://github.com/fonsp/Pluto.jl>

## Installation

*Server von EP III* Um Ihnen die ersten Schritte zu vereinfachen können sie den Jupyter & Pluto-Server<sup>15</sup> von EP III benutzen. Dazu müssen Sie innerhalb der Universität sein oder via VPN verbunden sein. Zugangsdaten erhalten Sie in der ersten Semesterwoche. Melden Sie sich mit diesen am Server an. Sie gelangen auf eine Jupyter-Oberfläche, auf der sie beispielsweise Dateien auf dem Server verwalten könne. Über das Pluto-Icon starten sie eine Pluto-Oberfläche im web browser.

Gehen Sie bitte rücksichtsvoll mit diesem Server um. Seine Ressourcen sind eher begrenzt.

*Lokale Installation* Insbesondere wenn Ihnen der EP III Server zu langsam wird sollten Sie Julia und Pluto lokal installieren. Eine gute Anleitung ist am MIT<sup>16</sup>. Kurzfassung: Julia vom website installieren, dann in Julia das Pluto-Paket installieren (`import Pkg; Pkg.add("Pluto")`) und aufrufen via `using Pluto; Pluto.run()`.

<sup>15</sup> <http://jupyter.ep3.uni-bayreuth.de>

<sup>16</sup> <https://computationalthinking.mit.edu/Spring21/installation/>

## Benutzung von Pluto

Eine schöne Einführung in Pluto (und Julia) gibt es auf der Pluto homepage<sup>17</sup>, am MIT (hier<sup>18</sup> bzw eigentlich die ganze site) und am WIAS.<sup>19</sup>

- Shift-Enter führt eine Zelle aus
- Der Ausführungs-Optimierer verlangt, dass jede Zelle einen geschlossenen Block bildet. Also darf da nur ein Kommando stehe, oder mehrere müssen mit `begin ... end` geschachtelt werden.
- Jede Zelle hat nur eine Ausgabe, die der letzten Zeile. Die Ausgabe steht über der Zelle selbst.
- Pluto verwaltet Bibliotheken selbständig, einfach mit `using` benutzen, installiert wird automatisch.
- Pluto speichert automatisch alles. Man kann aber die Datei umbenennen / bewegen.

<sup>17</sup> <https://github.com/fonsp/Pluto.jl/wiki>

<sup>18</sup> [https://computationalthinking.mit.edu/Spring21/basic\\_syntax/](https://computationalthinking.mit.edu/Spring21/basic_syntax/)

<sup>19</sup> <https://www.wias-berlin.de/people/fuhrmann/SciComp-WS2021/assets/nb01-first-contact-pluto.html>





# Anhang B

## Addition von Drehimpulsen

Markus Lippitz  
21. Dezember 2020

### Überblick

Der ausführliche Titel des Kapitels sollte wohl sein 'Eigenwerte und Eigenfunktionen eines Operators, der die Summe von quantenmechanischen Drehimpulsoperatoren ist'. Dieses Thema findet sich in quasi allen Büchern zur Quantenmechanik. Ich folge hier **Nolting-QM**, Kap. 5.4. Mit diesem Formalismus kann man beispielsweise die möglichen Werte der Gesamtspin-Quantenzahl  $S$  bestimmen, wenn die Orientierung der Einzel-Spins bekannt ist. Oder man kann in der Atomphysik den Gesamt-Drehimpuls-Quantenzahl  $J$  aus der Spin-QZ  $S$  und der Bahndrehimpuls-QZ  $L$  bestimme. Ebenso erhält man die Eigenfunktionen eines Singulett- oder Triplett-Zustands.

### Der Drehimpuls-Operator

In der Quantenmechanik definiert man einen Drehimpuls-Operator  $\hat{L}$ , der den Betrag eines Drehimpulses misst, sowie einen Operator  $\hat{L}_z$ , der eine der drei Vektor-Komponenten misst. Die Eigenwerte sind

$$\hat{L}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \quad \text{mit} \quad l = 0, 1, \dots \quad (\text{B.1})$$

$$\hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle \quad \text{mit} \quad m = -l, -l+1, \dots, l \quad (\text{B.2})$$

Die Quantenzahl  $m$  nennt man auch magnetische Quantenzahl (daher das Symbol), weil die z-Achse in Atomen oft durch die Richtung eines externen Magnetfelds vorgegeben ist.

Die Kommutator-Relationen sind so, dass  $\hat{L}$  und  $\hat{L}_z$  gleichzeitig messbar sind, aber die einzelnen Vektor-Komponenten nicht. Die Unschärfe in den verbleibenden Komponenten beträgt dann

$$\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{\hbar}{2} |\langle \hat{L}_z \rangle| \quad (\text{B.3})$$

Man kann sich einen Drehimpuls-Vektor in der Quantenmechanik also als einen Vektor der Länge  $\hbar\sqrt{l(l+1)}$  vorstellen, dessen z-Komponente  $\hbar m$  ist. Glücklicherweise ist der Maximalwert von  $m$ , also  $l$ , immer kleiner als  $\sqrt{l(l+1)}$ , und  $l+1$  immer größer als das. Die x- und y-Komponenten



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

ist unbekannt, bis auf dass sie gerade die erforderliche Länge des Vektors liefern müssen. Mögliche Werte dieser beiden Komponenten liegen damit auf einem Kreis in der xy-Ebene.

Es gibt nicht nur Vektoren, die einem klassischen Drehimpuls entsprechen, sondern auch anderen Größen, die sich sehr ähnlich einem Drehimpuls verhalten, wie beispielsweise der Spin. Erstere haben immer ganzzahlige Quantenzahlen  $l, m$ , letztere können auch halbzahlig sein. Immer ist der Abstand zwischen benachbarten Quantenzahlen aber eins. Ich benutze das Wort Drehimpuls hier immer als Oberbegriff für beides.

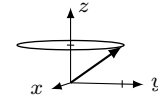


Abbildung B.1: Skizze eines Drehimpulsvektors mit unbekannter xy-Komponente.

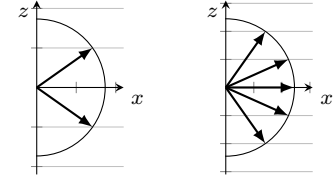


Abbildung B.2: Mögliche Orientierung von Drehimpuls-artiger Vektoren mit  $l = 1/2$  (links) und  $l = 2$  (rechts). Der Abstand der Hilfslinien beträgt  $1/2\hbar$  bzw.  $1\hbar$ .

## Addition von Drehimpulsen

Jetzt haben wir zwei Sätze von Drehimpuls-artigen Operatoren, und kennen deren Eigenwerte und Eigenfunktionen, also

$$\hat{L}_1^2 |l_1, m_1\rangle = \hbar^2 l_1(l_1 + 1) |l_1, m_1\rangle \quad \hat{L}_{z,1} |l_1, m_1\rangle = \hbar m_1 |l_1, m_1\rangle \quad (\text{B.4})$$

$$\hat{L}_2^2 |l_2, m_2\rangle = \hbar^2 l_2(l_2 + 1) |l_2, m_2\rangle \quad \hat{L}_{z,2} |l_2, m_2\rangle = \hbar m_2 |l_2, m_2\rangle \quad (\text{B.5})$$

Wir können dann Summen-Operatoren bilden

$$\hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2 \quad \text{und} \quad \hat{L}_z = \hat{L}_{z,1} + \hat{L}_{z,2} \quad (\text{B.6})$$

Diese neuen Operatoren sind glücklicherweise wieder Drehimpuls-Operatoren, folgen also den üblichen Anforderungen der Quantenmechanik an solche Operatoren in Bezug auf die Kommutator-Relationen und die Form der Eigenwerte. Die Frage ist nun, wie man aus bekannten Eigenwerten  $l_i, m_i$  und dazugehörigen Eigenfunktionen auf die neuen Eigenwerten  $l, m$  der Summen-Operatoren schließen kann, und welche Werte eigentlich gleichzeitig messbar sind.

Man findet, dass die Gesamt-Länge zusammen mit den beiden Einzel-Längen, aber nur mit der Orientierung des Gesamt-Drehimpulses gleichzeitig messbar ist. Gute<sup>1</sup> Quantenzahlen sind also

$$|l_1, l_2; l, m\rangle \quad (\text{B.7})$$

Die neue Orientierungs-Quantenzahl  $m$  ist gerade die Summe der Einzel-Orientierungs-Quantenzahlen

$$m = m_1 + m_2 \quad (\text{B.8})$$

Für die neue Gesamt-Länge gilt

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2 \quad (\text{B.9})$$

Mehr lässt sich dazu leider nicht sagen. Es ist etwas unbefriedigend, die Summe von zwei Vektoren nicht nennen zu können, obwohl man beide Summanden kennt. Allerdings kennt man die Ausgangs-Vektoren nicht vollständig. Die unbekannte xy-Komponenten sind gerade der Ursprung dieses Spielraums im Wert von  $l$ .

<sup>1</sup>'Gut' ist in diesem Zusammenhang ein Fachbegriff und bedeutet 'Konstante der Bewegung', also unveränderlich.

**Beispiel:  $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$** 

Was bedeutet es, dass die guten Quantenzahlen  $|l_1, l_2; l, m\rangle$  sind? Ich möchte das Anhang des Beispiels der Addition von Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  und Spin  $\vec{S}$  zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  diskutieren (und passe dabei die Bezeichnungen leicht an). Gute Quantenzahlen sind also  $|L, S; J, m_J\rangle$ . Die großen Buchstaben sind die Quantenzahlen, die die Länge der Vektoren in der Form  $\hbar\sqrt{l(l+1)}$  angeben,  $m_J$  ist die magnetische Quantenzahl zu  $J$ .

Bei der Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls gibt es einen Energiebeitrag des Spins im Magnetfeld der Bahnbewegung. Klassisch würde dieser vom Winkel zwischen den beiden abhängen. Dieser Winkel ist aber nicht die Quantenzahl, sondern das aus  $\vec{S}$ ,  $\vec{L}$  und  $\vec{J}$  bildende Dreieck wird vollständig durch die Längen der Seiten bestimmt. Das beinhaltet den Winkel zwischen  $\vec{S}$  und  $\vec{L}$ , aber auch deren Amplitude. Gleichzeitig ist nur  $m_J$  eine gute Quantenzahl. Bei der Wechselwirkung mit einem äußeren Feld spielt also nur die Orientierung von  $\vec{J}$  eine Rolle. Die Spitze von  $\vec{J}$  kann wieder auf einem Kreis in der  $xy$ -Ebene liegen, solange die Länge von  $\vec{J}$  erhalten bleibt. Bei  $\vec{S}$  und  $\vec{L}$  ist nun aber *nur* die Länge eine gute Quantenzahl, die  $z$ -Komponenten nicht mehr. Die Spitze von  $\vec{S}$  kann damit auf einem Kreis liegen, dessen Symmetrieachse durch  $\vec{J}$  gegeben ist. Alles andere ist unbekannt, kann nicht gleichzeitig gemessen werden. Insbesondere ist die Aufteilung zwischen  $m_S$  und  $m_L$  nicht fix, nur die Summe, also  $m_J$ .

**Beispiel: Addition von zwei Vektoren mit Spin 1/2**

Als Beispiel wollen wir die beiden kürzesten Drehimpulse addieren, was die Zeichnungen einfacher macht. Dies entspricht der Addition von zwei Elektronen-Spins zu einem Gesamtspin. Der allgemeine Formalismus folgt dann unten. Es sei

$$l_{1,2} = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad m_{1,2} = \pm \frac{1}{2} \quad (\text{B.10})$$

Welche Werte können nun die Quantenzahlen  $l$  und  $m$  der Summe annehmen? Die magnetische Quantenzahl  $m = m_1 + m_2$  ist einfach und in nebenstehender Tabelle skizziert.

Falls  $m_1 = m_2$ , also  $|m| = 1$ , dann muss auch  $l = 1$  sein, da  $l$  nie kleiner als  $m$  sein kann. Dies sind die Zustände<sup>2</sup>  $|l, m\rangle = |1, -1\rangle$  und  $|1, +1\rangle$ .

Damit verbleiben noch die beiden Fälle  $m_1 = -m_2$ , also die Diagonale in der Tabelle. Diese müssen die Zustände  $|1, 0\rangle$  und  $|0, 0\rangle$  bilden. Die Gesamtzahl der Zustände passt schon einmal. Wie oft in der Quantenmechanik, wenn die Zuordnung nicht einfach entschieden werden kann, werden hier wieder die symmetrische und antisymmetrische Superposition der Ausgangszustände, also der Einträge in der Matrix, gebildet. Welche davon wird  $|1, 0\rangle$ ? Die schon gefundenen Zustände  $|1, \pm 1\rangle$  sind symmetrisch bei Vertauschen  $1 \leftrightarrow 2$ , also wird auch  $|1, 0\rangle$  symmetrisch sein, also

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (\text{B.11})$$

wobei der Pfeil an Position  $i$  das Vorzeichen von  $m_i$  anzeigt. Damit gibt es einen anti-symmetrischen Zustand mit  $l = 0$ , und drei symmetrische mit

	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
$+\frac{1}{2}$	0	1
$-\frac{1}{2}$	-1	0

Abbildung B.3: Die möglichen Kombinationen von  $m_1$  und  $m_2$  zu  $m = m_1 + m_2$ .

<sup>2</sup>  $l_1$  und  $l_2$  sind nicht angegeben, weil in diesem Abschnitt immer 1/2.

