

# Vorlesung: Atom- und Molekülphysik

Prof. Dr. V. Kempter

26. Juli 1995

# Inhaltsverzeichnis

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

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

# Bemerkung:

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



# Kapitel 1

## Näherungsmethoden der QM

### 1.0.1 Zeitabhängige Störungen:

Bei diesem Abschnitt fehlt noch etwas !

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

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

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

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

Integration über die Bandbreite des Lasers.

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

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

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

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

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

Diese Unterschiede lassen sich wie folgt erklären:

(a):  $\rho$  ist hier Frequenzdichte und nicht Energiedichte.

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

#### Beispiel: Photoionisation von Atomen

Eine Skizze der Versuchs ist an Abb.1.1 dargestellt.

siehe *B. J. Kap 4.8*

$H'$  ist das Strahlungsfeld der UV-Quelle.

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

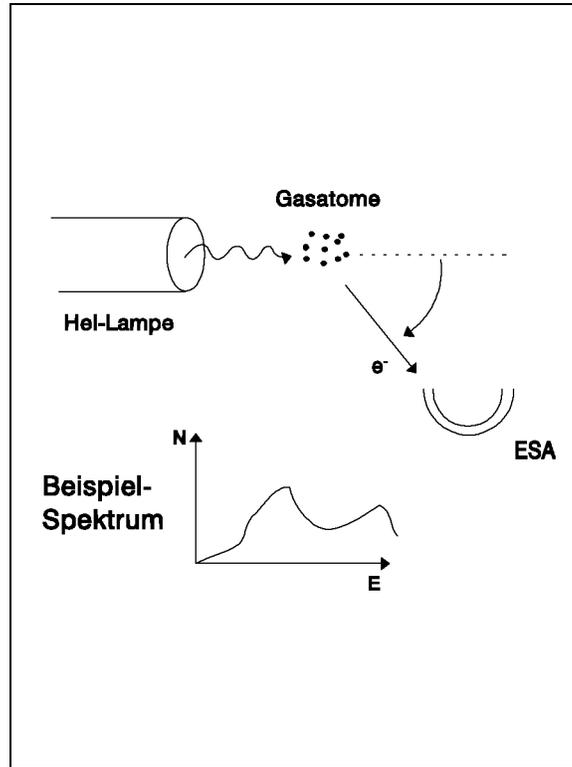


Abbildung 1.1: Photoemission von Atomen

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

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

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

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

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

Betrachte ein wasserstoffartiges Atom:

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

Der Endzustand  $\psi_f$  ist die Lösung der SGL mit positiver Energie (kont. Eigenwert).

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

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

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

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

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

### Beispiel: Photoemission von Oberflächen

Eine Skizze ist in Abb.1.2 dargestellt.

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

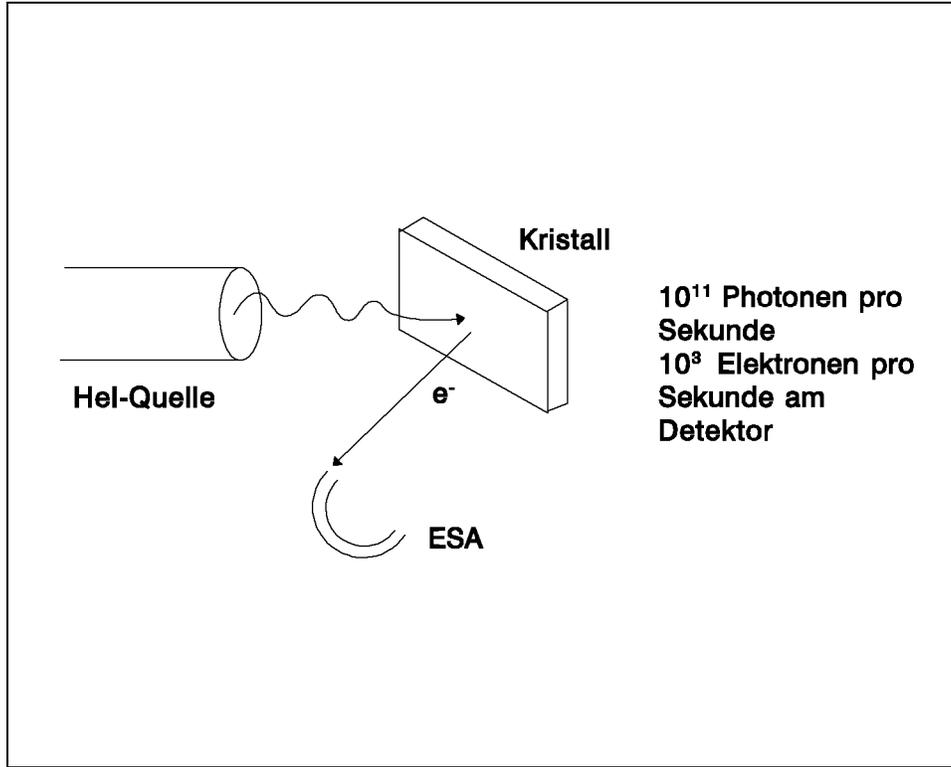


Abbildung 1.2: Photoemission von Oberflächen

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

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

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

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

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

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

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

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

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

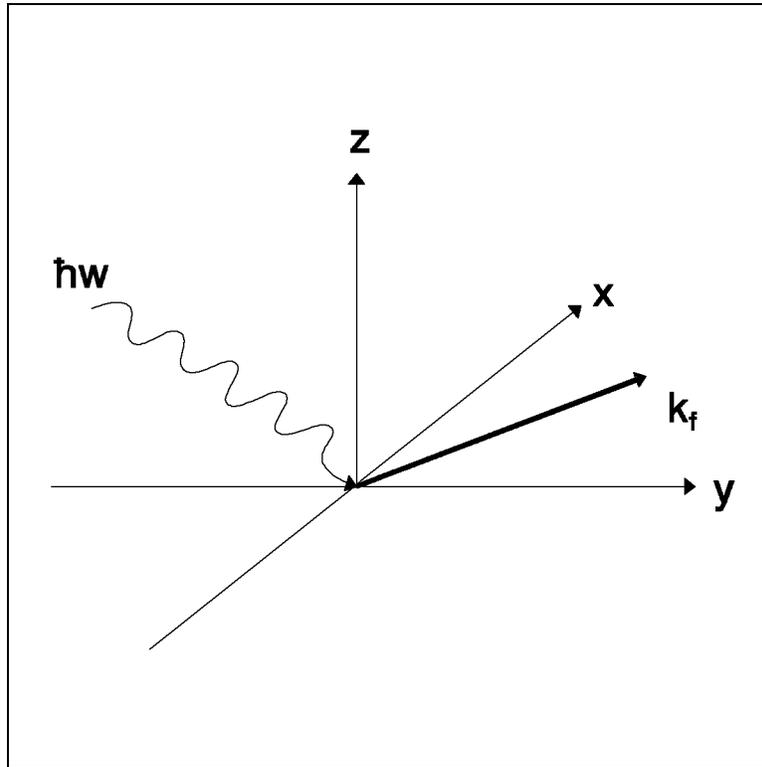


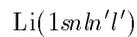
Abbildung 1.3: Geometrie der Versuchsanordnung

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

Dieses ist die Grundlage für die winkelaufgelöste Photoelektronen Spektroskopie.

**Angle-Resolved-UPS (ARUPS)**

**Beispiel: Abregung hochangeregter Li-Zustände**



Es gibt folgende Abregungsmöglichkeiten:

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

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

Untersuchung der Prozesse:

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

(a)

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

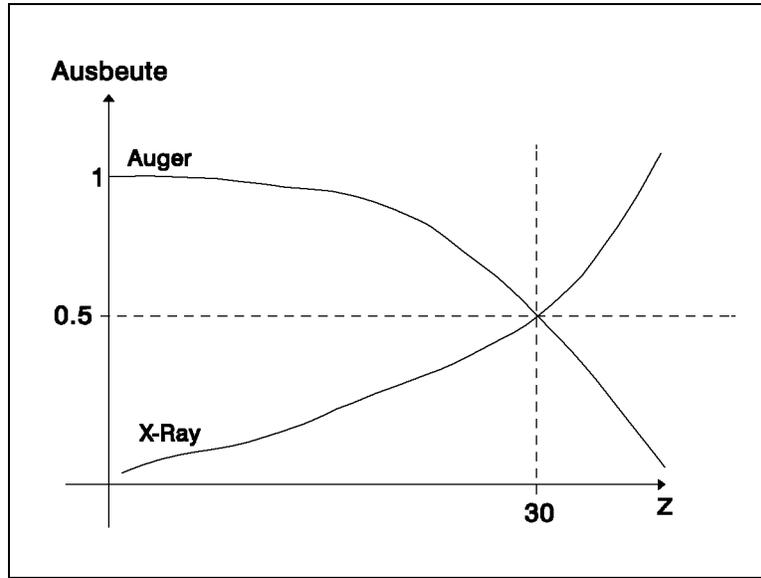


Abbildung 1.4: Ausbeute

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

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)] \frac{a_0}{Z} \quad \text{mit } \langle r \rangle : \text{mittlere Ausdehnung von } |\vec{r}| \text{ bezüglich } |nl\rangle \\ &\Rightarrow \langle i|\vec{r}|f\rangle \propto \frac{1}{Z} \\ &\Rightarrow R_\gamma \propto Z^6 \cdot \frac{1}{Z^2} \propto Z^4 \Rightarrow \\ &\quad \underline{R_\gamma = a \cdot Z^4} \end{aligned}$$

2. Rate für die Augerabregung:

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

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

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

Der mittlere Abstand ist ebenfalls von der Größenordnung  $a_0$ .

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

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

$$R_{Auger} \simeq b$$

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

## 1.1 Hellmann-Feynman Theorem

siehe *Atkins, Kap. 8*

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

- [1]  $\lambda$ : Kernabstand von zweiatomigen Molekülen.
- [2]  $\lambda$ : Feldstärke eines elektromagnetischen Feldes.

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

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

**Hellmann-Feynman Theorem:**

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

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

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

Anwendung:

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

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

**Bemerkungen:**

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

# Kapitel 2

## Grundlegende Modellvorstellungen zur Atom- und Molekülstruktur

### 2.1 Zentralfeldnäherung von Atomen

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

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

#### Modell unabhängiger Teilchen

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

$$H^0 = H_1 + H_2$$

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

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

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

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

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

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

Feststellung: Wir vertauschen die beiden Elektronen:

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

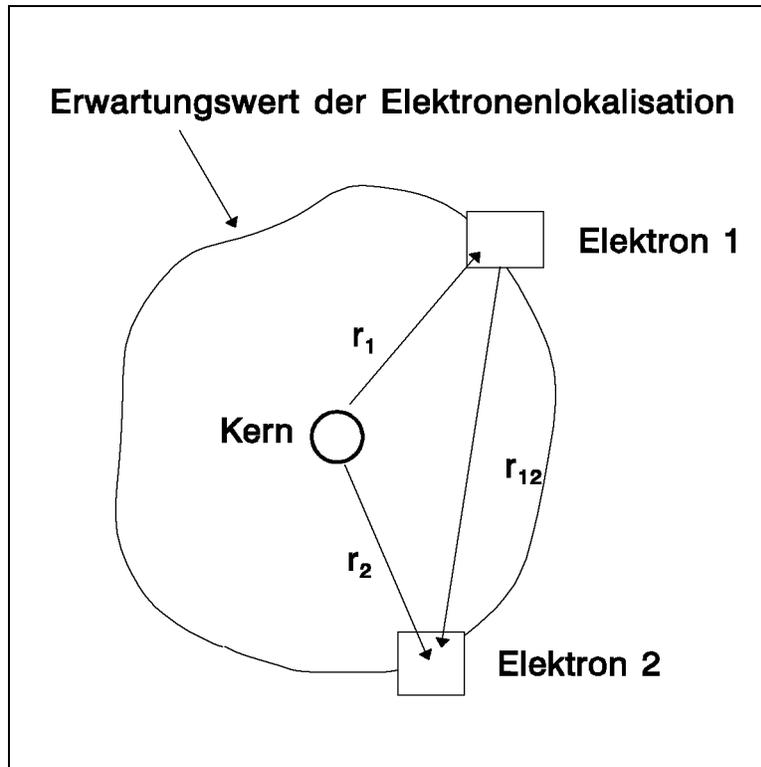


Abbildung 2.1: Atom mit zwei Elektronen

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

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

Diese Zustände tragen folgende Bezeichnungen:

$\psi_+$ : Para-Zustände.

$\psi_-$ : Ortho-Zustände.

Konkret:(Unter Anwendung der Störungsrechnung)

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

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

Störungsrechnung für entartete Zustände:

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

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

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

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

Außerdem vertauscht auch  $H'$  mit dem Permutationsoperator.

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

Störungsrechnung:

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

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

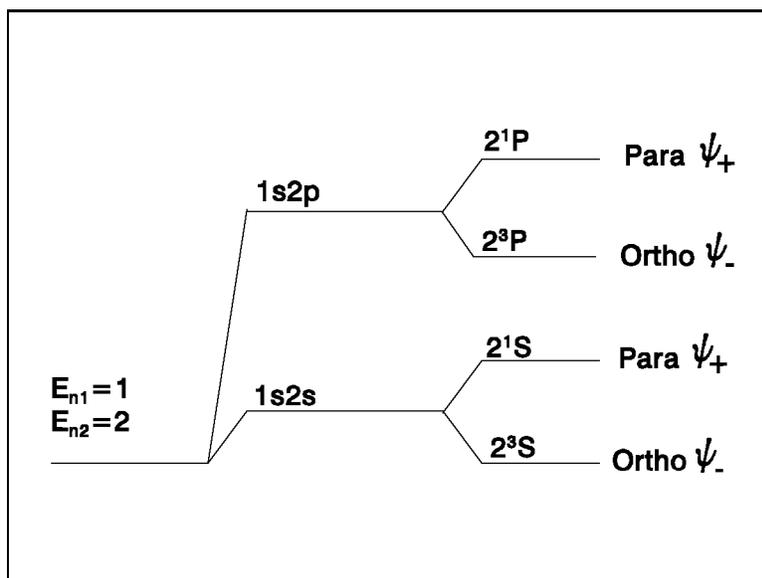


Abbildung 2.2: Aufspaltung eines 2-Elektronen Atoms

**Para:** symmetrische Ortsfunktion  $\psi_{+}$ .

⇒ Spinfunktion muß antisymmetrisch sein (Pauli-Prinzip).

**Ortho:** antisymmetrische Ortsfunktion  $\psi_{-}$ .

⇒ Spinfunktion muß symmetrisch sein (Pauli-Prinzip).

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

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

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

Im Mittel sind die  $\psi_{-}$  also weiter voneinander entfernt, aber

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

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

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

Daraus folgt folgende Regel:

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

**Zentralfeldnäherung für He-Atome:** Trich: Zerlegung von  $H'$  wie folgt:

- zum zentralen Anteil

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

kommt hinzu:

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

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

Daraus folgt:

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

wähle  $U(r_i)$  so, daß

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

wobei  $H'$  möglichst klein sein soll.

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

Der Effekt vom jeweils anderen Elektron ist die teilweise Vorabschirmung.

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

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

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

Grenzfälle für  $Z_{eff}(r)$ :

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

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

Bei mittleren  $r$  spielt die Elektronenlokalisierung eine wichtige Rolle.

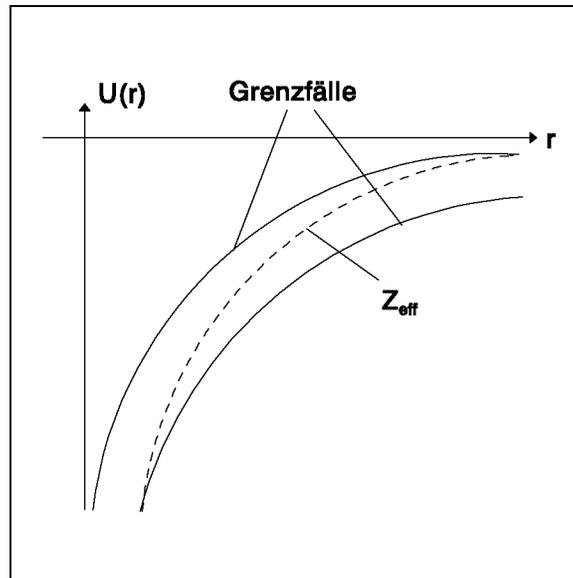


Abbildung 2.3: Zentralfeld-Potential

**Hartree-Methode:**

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

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

Gesucht: Beste Versuchsfunktionen

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

Rezept: Suche das Minimum von  $H[\psi]$  bezüglich  $\psi_1$ .

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

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

Betrachte z.B. Variation von  $H[\psi]$  bezüglich  $\psi_1$ :

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

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

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

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

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

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

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

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

**Diskussion:**

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

$e^2 |\psi_2|^2 d\tau_2$  ist der Landungsbeitrag des Elektrons 2, das sich im Volumenelement  $d\tau_2$  befindet im Abstand  $r_{12}$  von  $\tau_1$ .

Daraus folgt:

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

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

**Technisch:**

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

für jedes der beiden Elektronen.

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

**2. Schritt:**

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

**3. Schritt:** Analog für zweites Elektron.

**4. Schritt:** Berechnung eines verbesserten Wertes

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

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

...

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

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

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

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

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

Dann: Zu lösen sind die folgenden Radialgleichungen:

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

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

**Berücksichtigung des Pauli-Prinzips:**

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

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

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

**Pauli-Prinzip:**

Gesamtwellenfunktion:

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

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

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

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

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

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

**Diskussion:**

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

**Beispiel: Grundzustand des Helium-Atoms:**

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

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

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

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

**Hartree-Fock-Methode:**

- Versuchsfunktionen sind SD (antisymmetrisierte Produkte aus Einteilchenfunktionen)

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

Tabelle 2.1: Schalenstruktur

- Suche das Minimum von  $H_\psi$  für die Klasse der Versuchsfunktionen.

**Ergebnis:**

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

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

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

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

**Einelektronen-Zustände im Zentralfeld:**

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

Die Schalenaufteilung eines Atoms ist in Tabelle 1 dargestellt.

Die Reihenfolge kann für verschiedene Atome verschieden sein.

**3d/4s-Reihenfolge:**

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

**Bezeichnungsweise:**

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

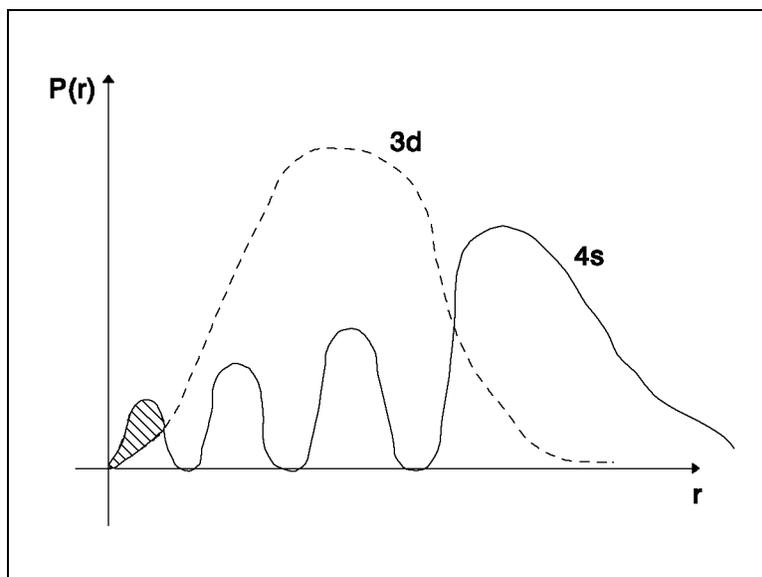


Abbildung 2.4: W-Dichte für das 3d- und 4s-Orbital

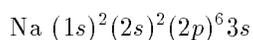
- Die Festlegung der Konfiguration erfordert die Angabe aller  $(n, l) - s$  für jedes Elektron.

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

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

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

Struktur: Ein einzelnes *Valenzelektron* außerhalb abgeschlossener Schalen.



Rumpf:  $^1S_0$

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

Für das Potential  $V(r)$  gilt:

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

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

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

### Dichtefunktional-Methoden:

*Lit.: Friedrich: Theo. Atomphysik 2.2.3/2.3.4*

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

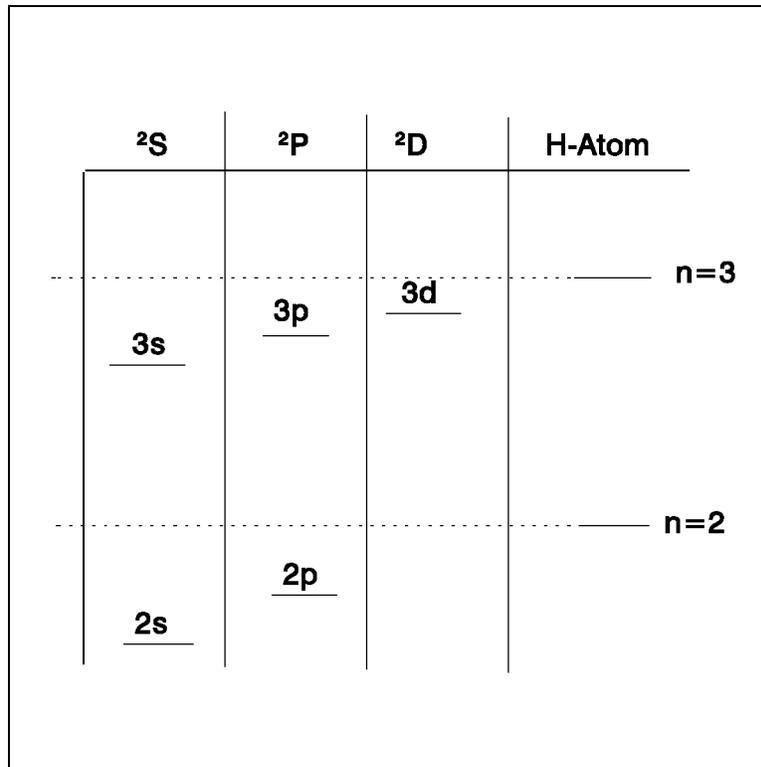


Abbildung 2.5: Energieschema von Alkaliatomen

 $\varrho$  ?

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

**Theorem von Hohenberg–Kohn**

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

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

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

**Diskussion:**

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

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

Dieses ist die Wechselwirkung der Ladungswolke ( $\varrho$ ) mit dem Coulombpotential.

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

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

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

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

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

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

**Thomas-Fermi-Modell:**

Betrachte:

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

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

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

Gegeben sei:

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

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

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

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

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

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

**Anwendung auf  $N$ -Elektronen-Atom**

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

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

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

Im Rahmen von TF ergibt sich:

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

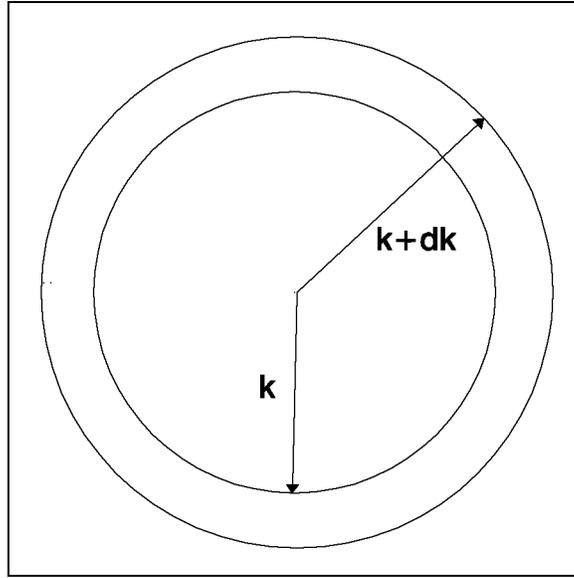


Abbildung 2.6: Fermikugel

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

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

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

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

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

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

Skizze: (siehe: Joos, p 642):

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

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

Variation liefert:

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

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

Wende den Laplace-Operator auf beide Seiten an:

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

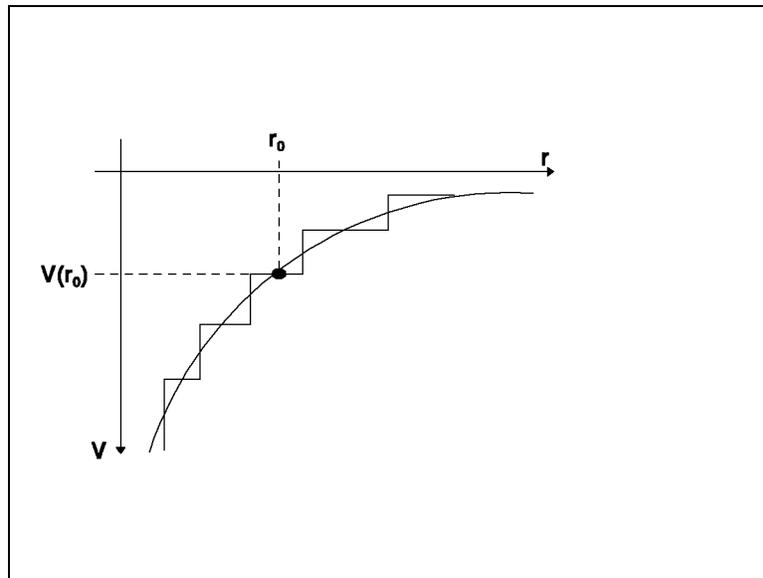


Abbildung 2.7: Potential im Thomas-Fermi-Modell

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

### Einleitung:

Anordnung/Abstand der Energiezustände in einem Molekül:

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

Diskussion:

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

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

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

2. Elektronen seien harmonisch gebunden; Kraftkonstante  $D$ :

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

---

<sup>1</sup> wegen der Poisson-Gleichung

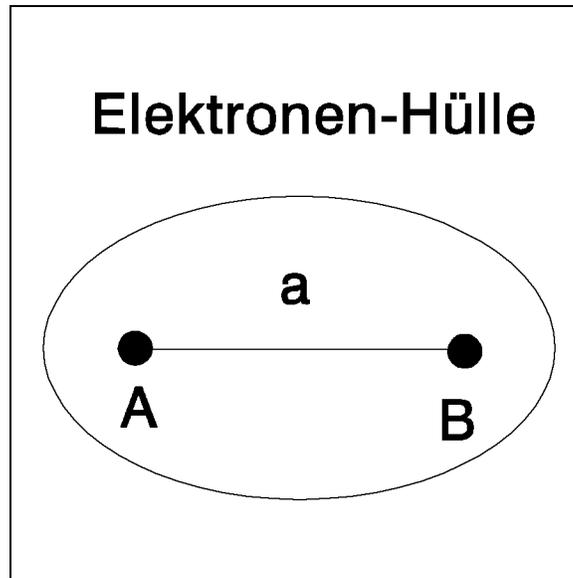


Abbildung 2.8: Molekülaufbau

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

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

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

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

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

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

**Diskussion:**

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

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

**Inhalt:** Born-Oppenheimer-Näherung

**Quantitative Formulierung der Born-Oppenheimer-Näherung:**

SGL for das 2-atomige Molekül:

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

Die Koordinatendefinitionen sind in Abb.2.9 dargestellt:

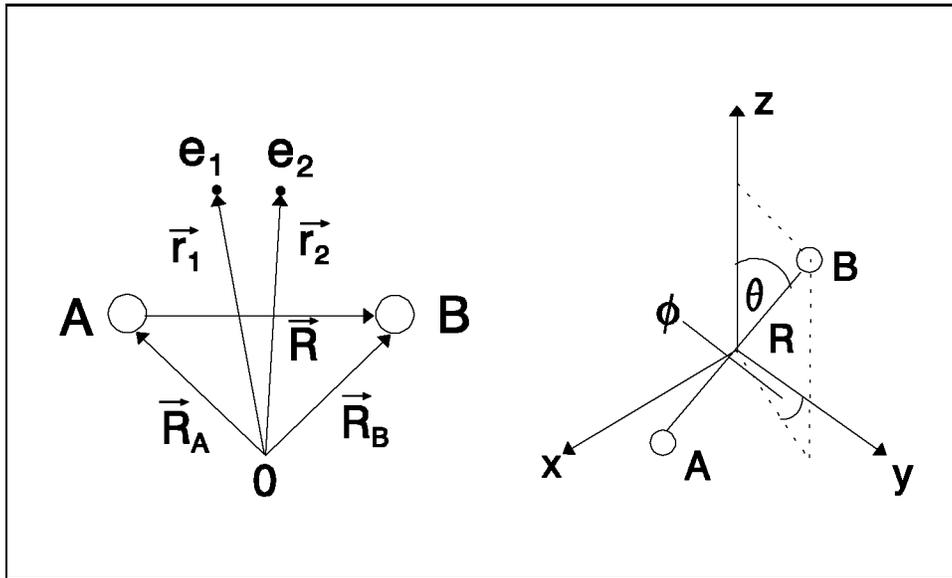


Abbildung 2.9: Koordinaten des Moleküls

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

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

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

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

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

### Born-Oppenheimer-Ansatz

#### 1. Schritt:

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

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

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

Methode zur Lösung der SGL für die Elektronenbewegung:

Die Bewegung jedes Elektrons erfolgt unter Einfluß der Wechselwirkung

- mit jedem Kern,

- mit allen anderen Elektronen.

Technisch:

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

2. Schritt:

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

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

$k$  = Satz von Quantenzahlen, der die Elektronenbewegung charakterisiert.

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

3. Schritt:

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

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

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

- Ergebnis:

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

4. Schritt:

**Born–Oppenheimer–Näherung:**

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

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

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

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

Im Rahmen von B.O. gilt:

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

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

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

**Gültigkeitsgrenzen der Born-Oppenheimer-Näherung**

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

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

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

Vergleiche mit  $\nabla_i \phi_k$ :

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

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

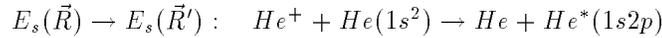
$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \phi_s | \nabla_i^2 | \phi_s \rangle &= \frac{p^2}{2m} \sim E_e \\ \langle \phi_s | \nabla_i^2 | \phi_s \rangle &\sim \langle \phi_s | \nabla_R^2 | \phi_s \rangle \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \phi_s | \nabla_R^2 | \phi_s \rangle &\approx -\frac{\hbar^2}{2\mu}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

**Diskussion:**

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

Sie gilt aber nicht für:

1. Stoßprozesse z.B.:



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

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

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

Vereinfachung:

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

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

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

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

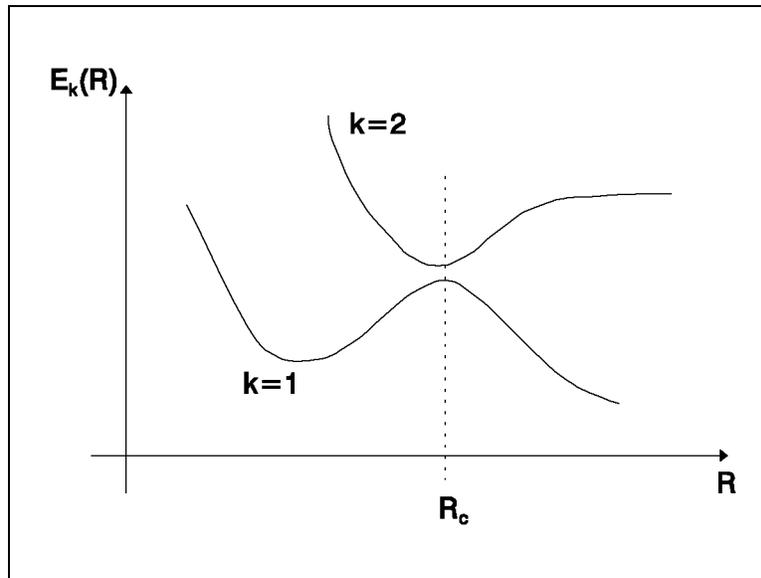


Abbildung 2.10: Vermiedene Kreuzung

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

Vergleich mit H-Atom:

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

Separation von Vibration und Rotation:

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

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

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

- 

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

- Trennung von Rotation und Vibration:

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

– Einsetzen in SGL für  $F_{s,\nu,J}$

– Bilden:

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

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

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

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

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

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

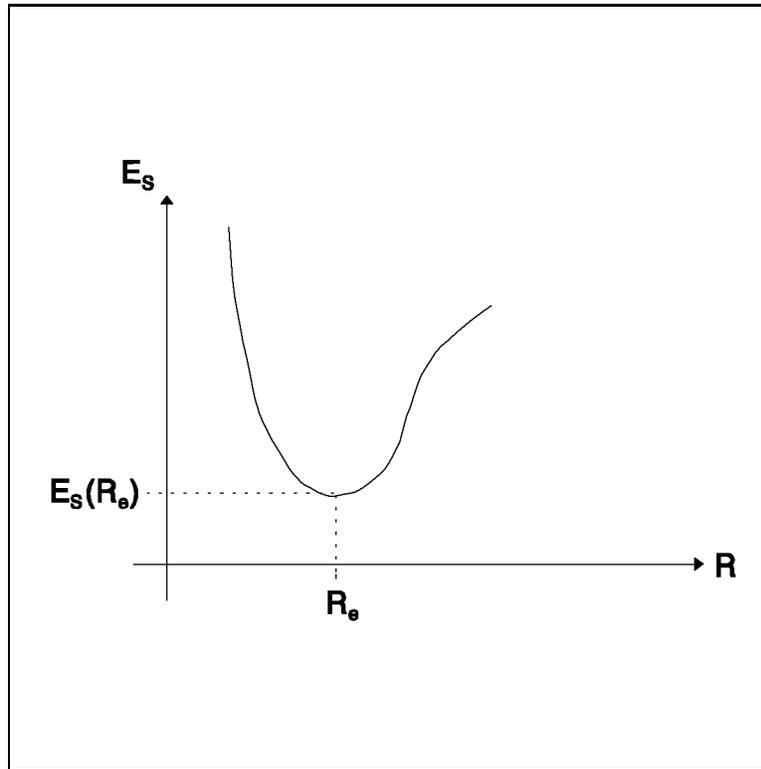


Abbildung 2.11: Potential des elektron. Anteils beim Molekül

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

Diskussion:

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

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

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

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

zu  $H$ , die gleichzeitig Eigenfunktionen der vertauschenden Operatoren sind.  
 $|n, l, m\rangle$ :  $H$  vertauscht mit  $L^2$  und  $L_z$ . Daher ist  $|n, l, m\rangle$  Eigenfunktion zu  $H, L^2, L_z$ .

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

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

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

Zweiatomiges Molekül:

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

Symmetrie-Eigenschaften zweiatomiger Moleküle:

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

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

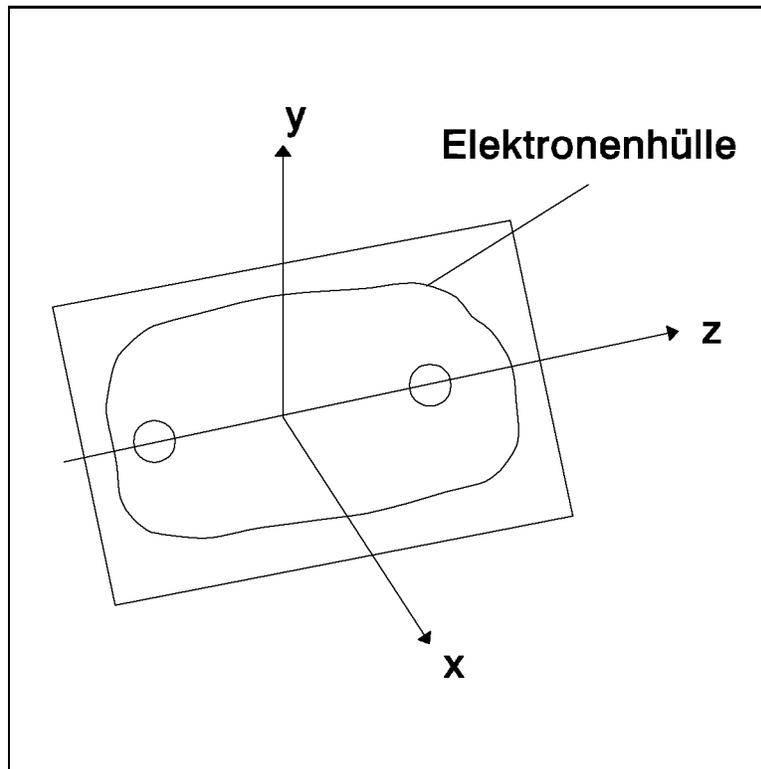


Abbildung 2.12: Symmetrie-Eigenschaften zweiatomiger Moleküle

tionswinkel um die KVA.

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

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

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

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

Daher ist  $\phi_k$  gemeinsame Eigenfunktion zu  $H_e$  und  $L_z$ .  
Wie sieht  $\phi_k$  als Funktion von  $\alpha$  aus?

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

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

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

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

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

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

Diskussion:

(a) Kodierung der  $\Lambda$ -Werte:

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

(b) Betrachte voneinander unabhängige Elektronen:

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

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

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

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

$$[H_e, P_s] = 0$$

$$P_s : y \rightarrow -y$$

Was passiert mit  $L_z$ , wenn  $P_s$  angewendet wird?

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

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

$P_s$  ist unitär. Daher gilt:

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

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

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

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

Was passiert mit  $\phi_e$  bei Anwendung von  $P_s$  ?

$\phi_e$  ist Eigenfunktion von  $H_e$  und  $L_z$ .

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

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

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

**$\Sigma$ -Zustand:** Anwendung von  $P_s$  auf  $\Sigma$ -Zustand liefert keinen neuen Zustand, daher sind diese Zustände nicht entartet.

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

Weil  $P_s$  nur die Eigenwerte  $\pm 1$  besitzt, muß sich  $\phi_e$  bei Anwendung von  $P_s$  mit  $\pm 1$  multiplizieren. Daher gilt folgende Definition:

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

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

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

Der Mittelpunkt der KVA ist Symmetriezentrum und Ursprung.

$H_e$  ist invariant gegen Inversion<sup>2</sup>:  $P_i\vec{r} = -\vec{r}$ .

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

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

Daher sind die  $\phi_e$  simultane Eigenfunktionen zu  $H_e, L_z, P_i$ .

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

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

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

Beispiel:

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

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

Hinzunahme des Spins:

Gesamtspin aller Elektronen sei  $S$ . Daher gilt:

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

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

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

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

---

<sup>2</sup>oder Paritätsoperator

## 2.3 Die Molekül-Orbital-Methode zum Verständnis der Molekülstruktur

### 2.3.1 Einleitung

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

### 2.3.2 Molekül-Orbital-Methode

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

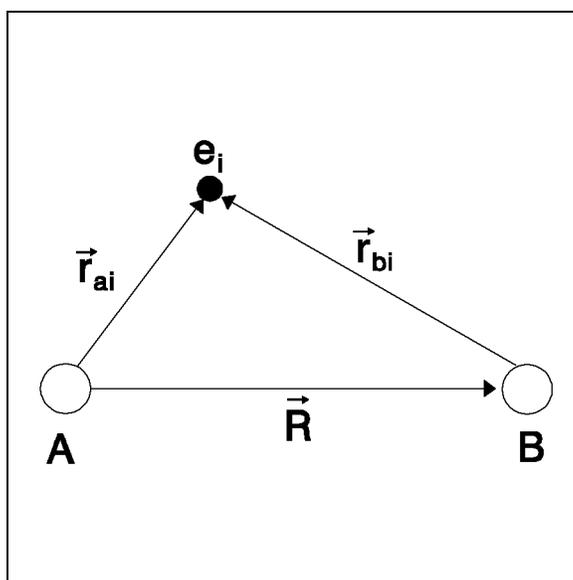


Abbildung 2.13: Aufbau eines zweiatomigen Moleküls

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

Daher gilt:

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

Speziell für  $H_2^+$ :

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

Methoden zur Lösung:

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

2. Normalerweise gilt:

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

3. Gesamtenergie der Moleküle:

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

Gesamtwellenfunktion: Produkt der MO's ( $\psi_i$ ).

4. Jedes Elektron hat einen Spin.

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

5. Aufbauprinzip (Pauli-Prinzip).

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

Wie sehen die MO's ( $\psi_i$ ) aus ?

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

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

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

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

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

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

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

Größere Flexibilität bei der Bildung der LCAO's:

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

Aussehen einfacher MO's:

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

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

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

komplette MO's:

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

**Systematische Berechnung der MO's:**

Variationsmethode zur Berechnung der  $\psi_i$ :

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

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

Dieses ergibt Bestimmungsgleichungen für die  $C_i$ :

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

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

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

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

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

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

Aus Symmetriegründen gilt:

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

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

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

Es gelten folgende Zusammenhänge:

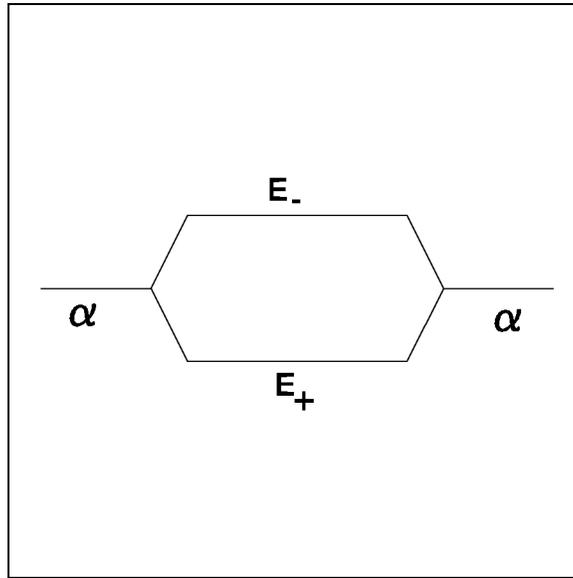


Abbildung 2.14: Energieaufspaltung der MO's

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

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

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

Vorzeichen von  $\alpha, \beta$  und  $S$ :

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

Wenn  $R$  groß wird, geht  $H$  in  $H_A$  über.

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

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

$\phi_A$  und  $\phi_B$  sind in Abb.2.15 dargestellt, wobei die Überlappung  $S$  straffiert wurde.

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

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

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

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

Die Energieaufspaltung ist in Abbildung 2.16 dargestellt:

Es ergibt sich folgende energetische Reihenfolge:

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

Bezeichnung der MO's:

1. chem:

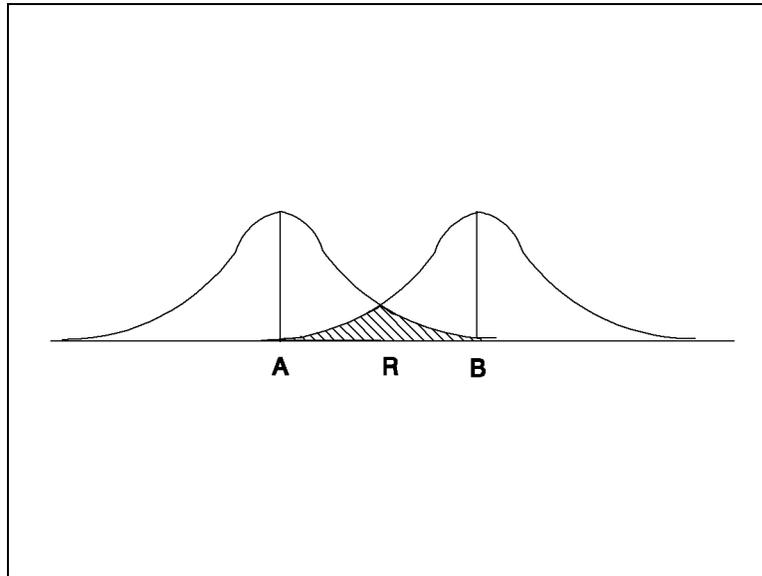


Abbildung 2.15: Überlappung der Orbitale

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

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

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

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

### Aufbauprinzip

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

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

### 2.3.3 Korrelationsdiagramme

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

Feststellungen:

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

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

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

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

Dann gilt:

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

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

**Elektronenkonfigurationen für  $N_2, O_2$ :**

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

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

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

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

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

Grundzustand des  $O_2$ :

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

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

- Parität: Produkt aus der Parität der beiden Elektronen:

$$\Sigma_g; \Delta_g$$

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

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

**Verhalten der  $\Sigma$ -Zustände bezüglich Reflexion:**

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

**Lösung:** Benutze folgenden Weg:

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

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

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

Bei positiver Symmetrie des Spins, also parallele Spins gilt:

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

bei negativer Spin-Symmetrie, also antiparallelen Spins gilt:

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

Zusammenfassung: Mögliche Zustände sind:

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

Die Hund'sche Regel sagt:

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

Definition:

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

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

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

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

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

$O_2^-$ : Es wird ein Elektron angelagert:

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

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

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

Viele  $O_2^*$ -Zustände entstehen durch:

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

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

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

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

**MO-Diagramme zur Beschreibung von Stoßprozessen:**

Bauregeln:

1. Symmetrieerhaltung bei Änderung von  $R$ :

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

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

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

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

Definition:

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

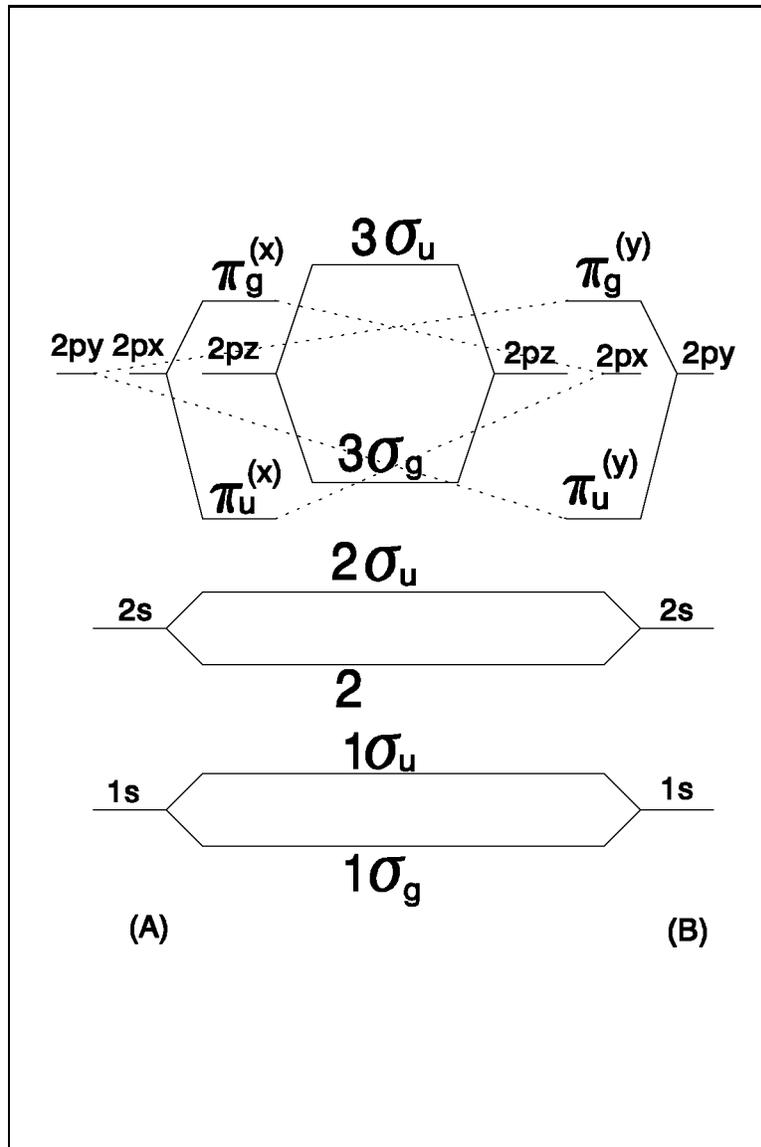


Abbildung 2.16: Energieaufspaltung der MO's



# Kapitel 3

## Übergänge in Molekülen

siehe B.J.

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

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

### 3.1 Elektronische Übergänge in Molekülen

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

Für Dipolübergänge gilt:

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

Die geometrische Anordnung ist aus Abbildung 3.1 zu entnehmen.

wobei folgendes gilt:

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

$\vec{R}_i$ : Ortsvektoren der Kerne

bezüglich eines raumfesten Ursprungs.

Zustände in B.O.-Näherung:

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

Diskussion:

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

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

Gesucht:

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

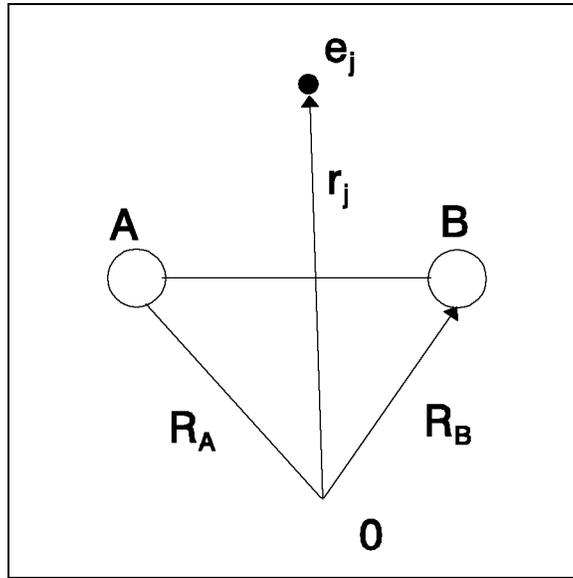


Abbildung 3.1: geometrische Anordnung des Moleküls

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

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

Zu berechnen ist:

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

Dieses Faktorisiert in zwei Anteile:

- Integral über elektronische Koordinaten  $\varrho_j$  und  $R$ ,
- Integral über  $(\Theta, \Phi)$ .

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

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

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

### Fall A: Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen

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

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

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

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

Diskussion:

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

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

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

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

Franck (1925) klassisch:

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

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

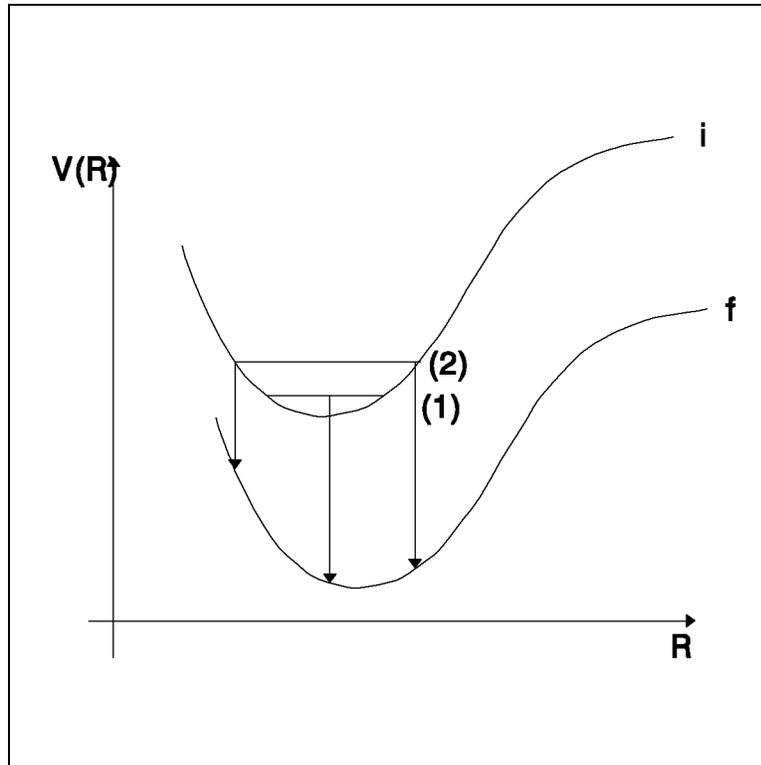


Abbildung 3.2: Franck-Condon-Prinzip

gungszuständen ( $\nu', \nu$ ) besteht.

2. Diskussion des Winkelanteils:

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

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

**Auswahlregel** für  $J, M_J, \Lambda$  (Vektormodell)

Siehe Abb.3.3

Fall 1:  $\Lambda = 0$  ( $\Sigma$ -Zustand)

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

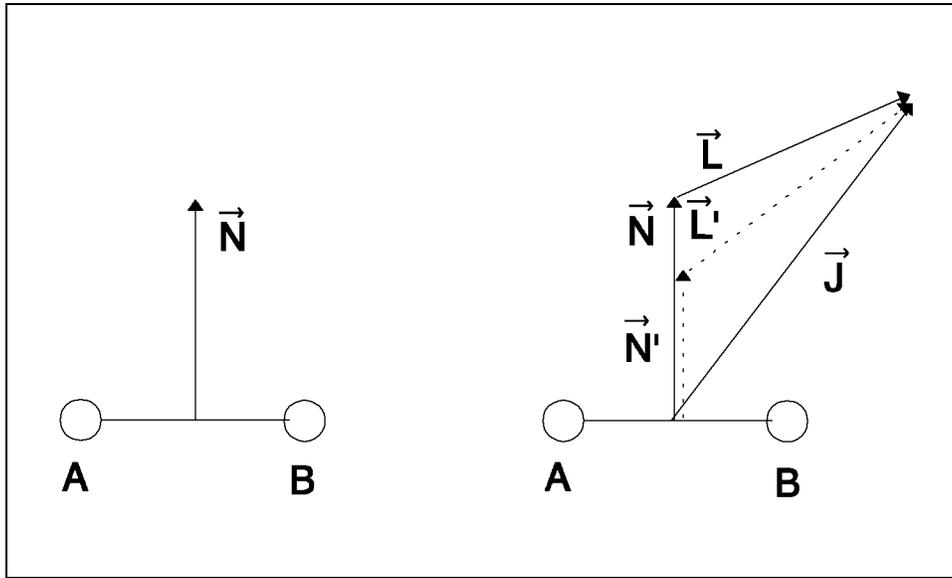


Abbildung 3.3: Vektormodell

Einheit Drehimpuls mitnimmt. Daher gilt:

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

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

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

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

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

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

### Fall B: Der elektronische Zustand bleibt erhalten

Vorbemerkung:

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

aber: Homonukleare Moleküle haben kein permanentes Dipolmoment.

Konsequenz:

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

sind wegen der Symmetrieeigenschaften der Moleküle ebenfalls null.

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

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

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

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

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

Daraus folgt:

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

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

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

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

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

Auswahlregel für Vib.:

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

## 3.2 Augerübergänge

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

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

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

## 3.3 Photoionisation

Der Störoperator ist der Dipoloperator

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

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

Diskussion:

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

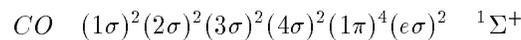
Wie bisher: Zerlegung in obige Anteile.

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

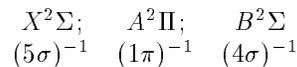
Der Winkelanteil kann weglassen werden, weil die Winkel experimentell nicht aufgelöst werden.

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

Grundzustandskonfiguration:



Ionisation mit HeI (21.2eV):





# Kapitel 4

## Spektroskopie an Molekülen auf Oberflächen

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

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

**Beispiel:**

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

### 4.1 MIES:

#### MIES-Quelle

Die Quelle ist in Abb.4.3 schematisch dargestellt:

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



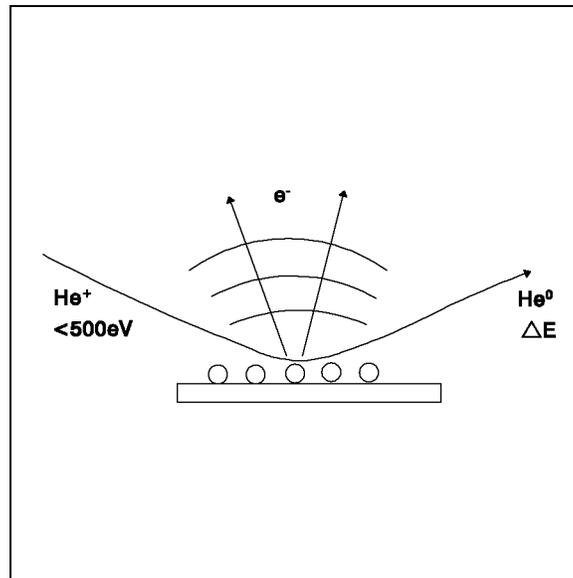
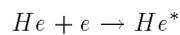


Abbildung 4.1: IES



Zusammensetzung des Strahls:

(1) Angeregte Helium Atome:

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

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

(3)  $He^+$  Ionen

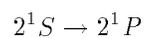
Flugzeitanalyse ( siehe Abb.4.4 ) zur Trennung von

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

Optisches Pumpen:

Das Prinzipschema ist in Abb.4.5 zu sehen:

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



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

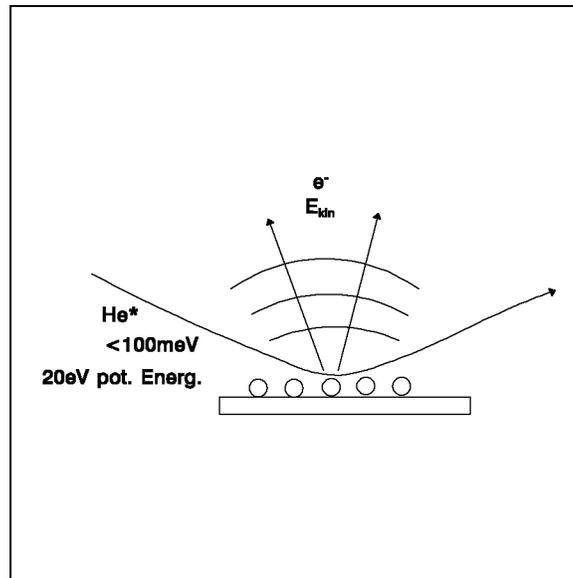
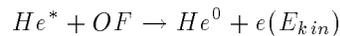


Abbildung 4.2: MIES

Strahlennachweis:

Elektron-Emission aus Metallen:



Alternative Methode zur Erzeugung von  $He^*$ -Atomen:

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

### Mögliche Augerprozesse:

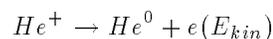
Es gibt folgende Prozesse:

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

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



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



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

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



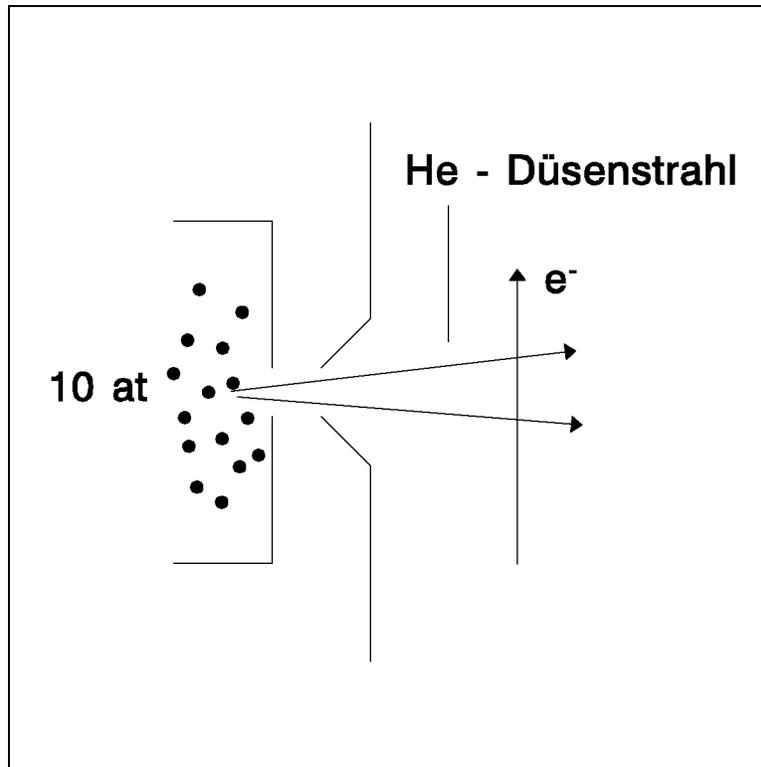


Abbildung 4.3: MIES-Quelle

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

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

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

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

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

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

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

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

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

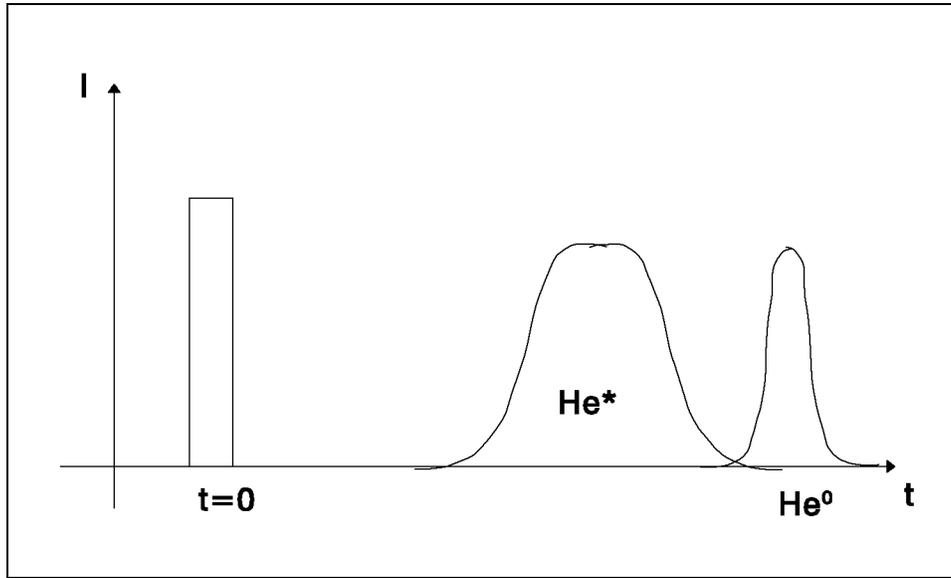


Abbildung 4.4: Flugzeitanalyse

Zum Vergleich: UPS:

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

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

#### Übergangswahrscheinlichkeiten für AD:

Wang/Ertl: SS 93 (80) 75

Wondratschek: SS 180 (87) 182

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

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

Für den Austauschprozeß gilt:

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

Für den direkten Prozeß gilt:

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

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

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

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

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

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

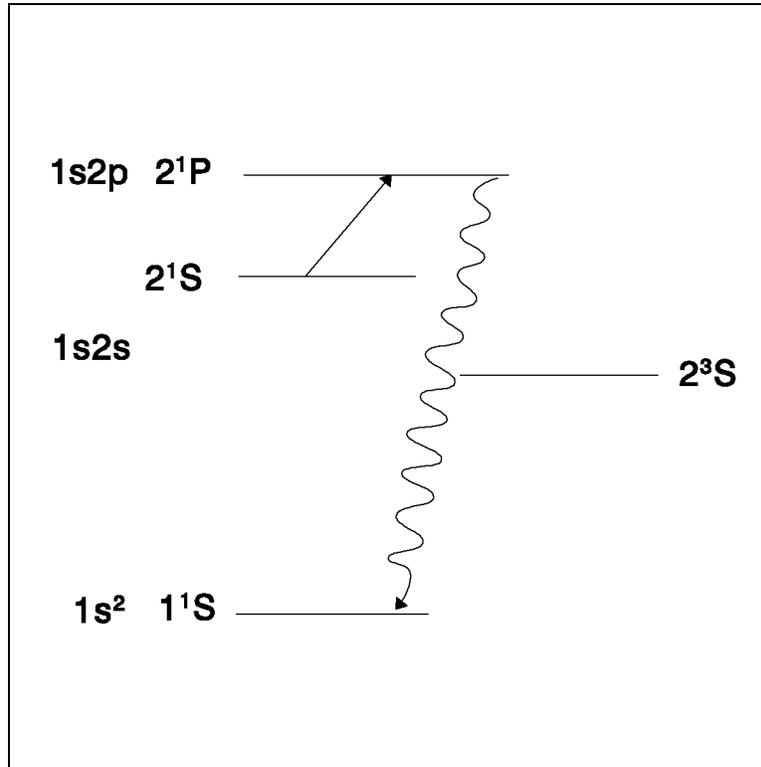


Abbildung 4.5: Optisches Pumpen

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

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

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

#### Auger Neutralisation:

Der Prozeß ist in Abb.4.8 dargestellt:

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

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

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

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

Für die Übergangswahrscheinlichkeit gilt:

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

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

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

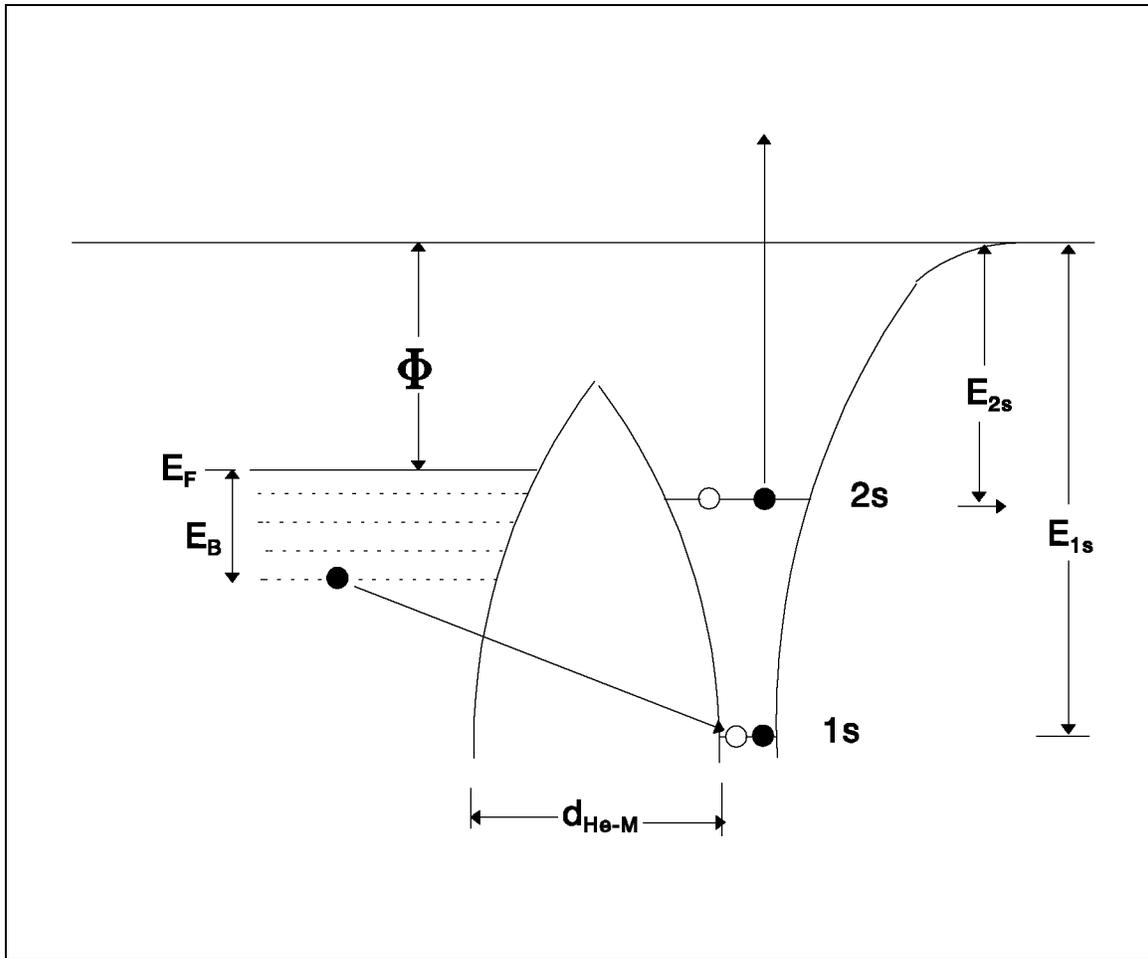


Abbildung 4.6: Auger Deexcitation

**Autodetachment von  $He^{-*}$** 

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

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

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

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

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

## 4.2 Molekülspektroskopie an Adsorbaten ( am Beispiel von Sauerstoff-Komplexen

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

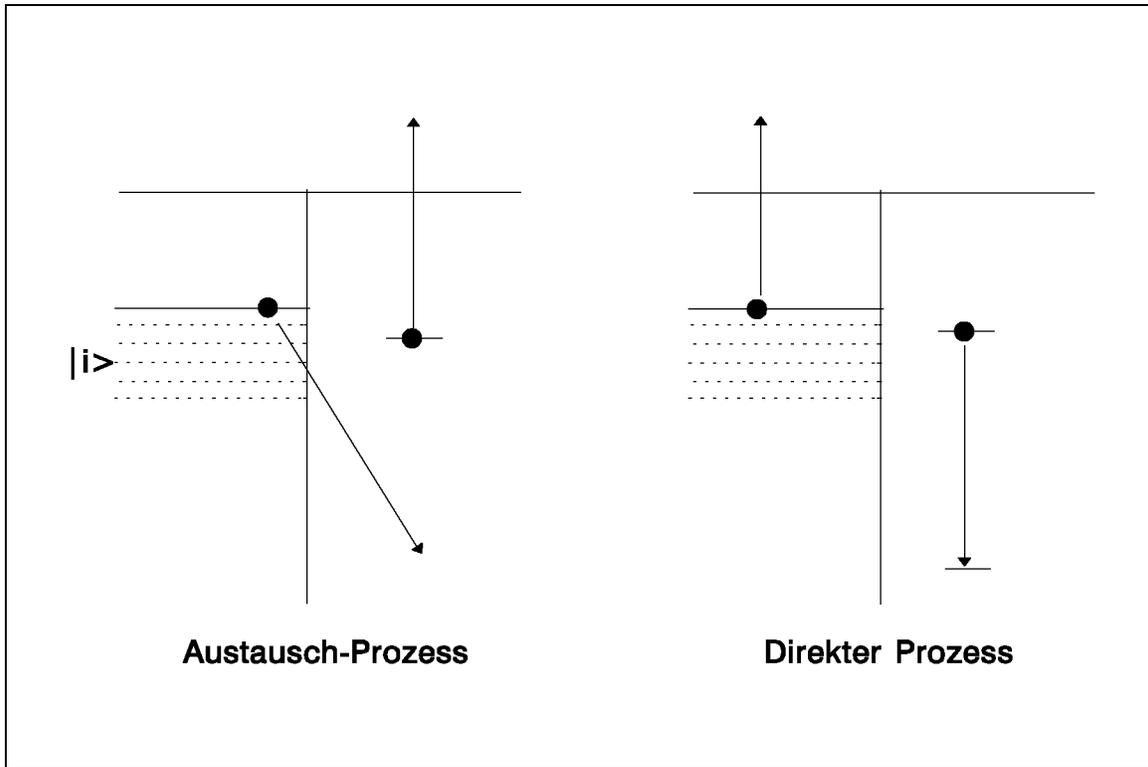


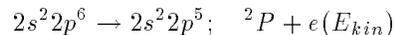
Abbildung 4.7: Verschiedene AD-Prozesse

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

#### 4.2.1 Qualitative Überlegung zum Aussehen der Elektronen-Spektren

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

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



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

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

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

Erwartung: 3 Strukturen:

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

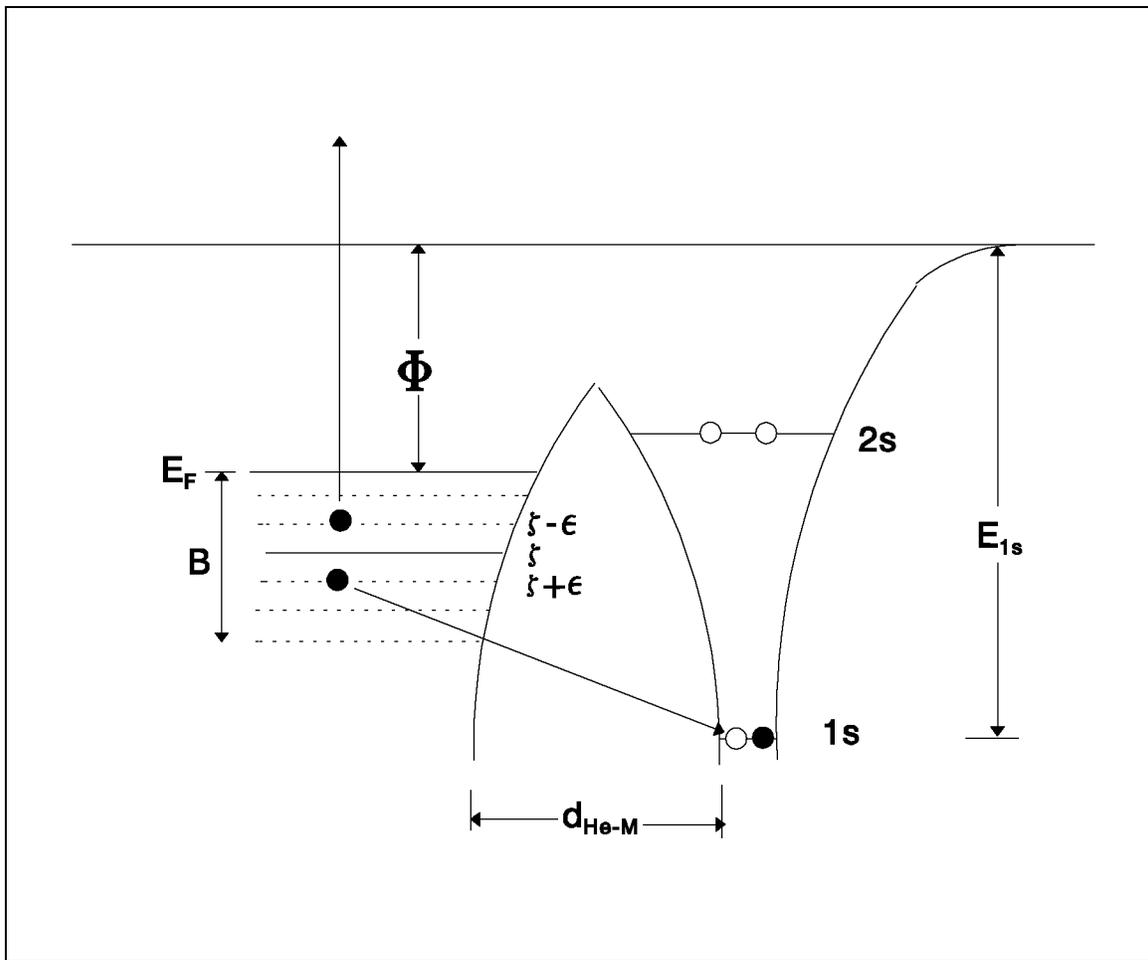


Abbildung 4.8: Auger Neutralisation (AN)

Es gibt dabei folgende Bindungs-Energien:

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

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

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

- Ablösung aus dem  $1\pi_g$  Orbital:

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

- Ablösung aus  $1\pi_u$ :

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

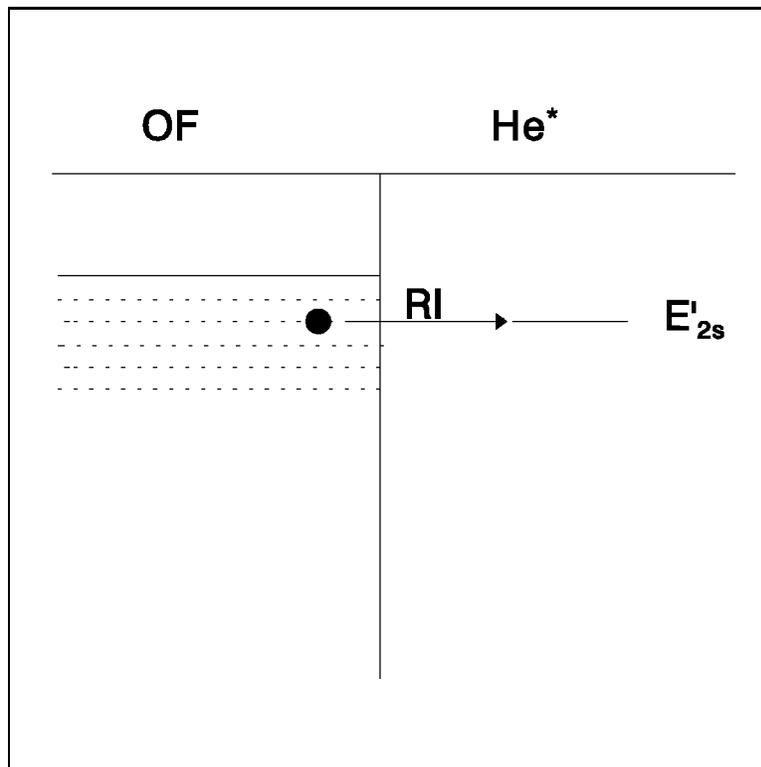


Abbildung 4.9: Autodetachment

# Kapitel 5

## Streuphysik ( Physik der Moleküle in nichtgebundenen Zuständen )

Grundlegende Begriffe:

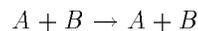
Ein typisches Streuexperiment ist in Abb.5.1 dargestellt:

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

**Mögliche Stoßprozesse:**

1. Elastische Streuung:

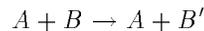
Weder die innere Struktur, noch die innere Energie der Teilchen ändert sich, es gibt nur einen Impulsaustausch.



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

2. Inelastische Streuung:

Eines oder beide Teilchen ändern ihren inneren Zustand:



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

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



Zusammenhang mit der SGL:

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

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

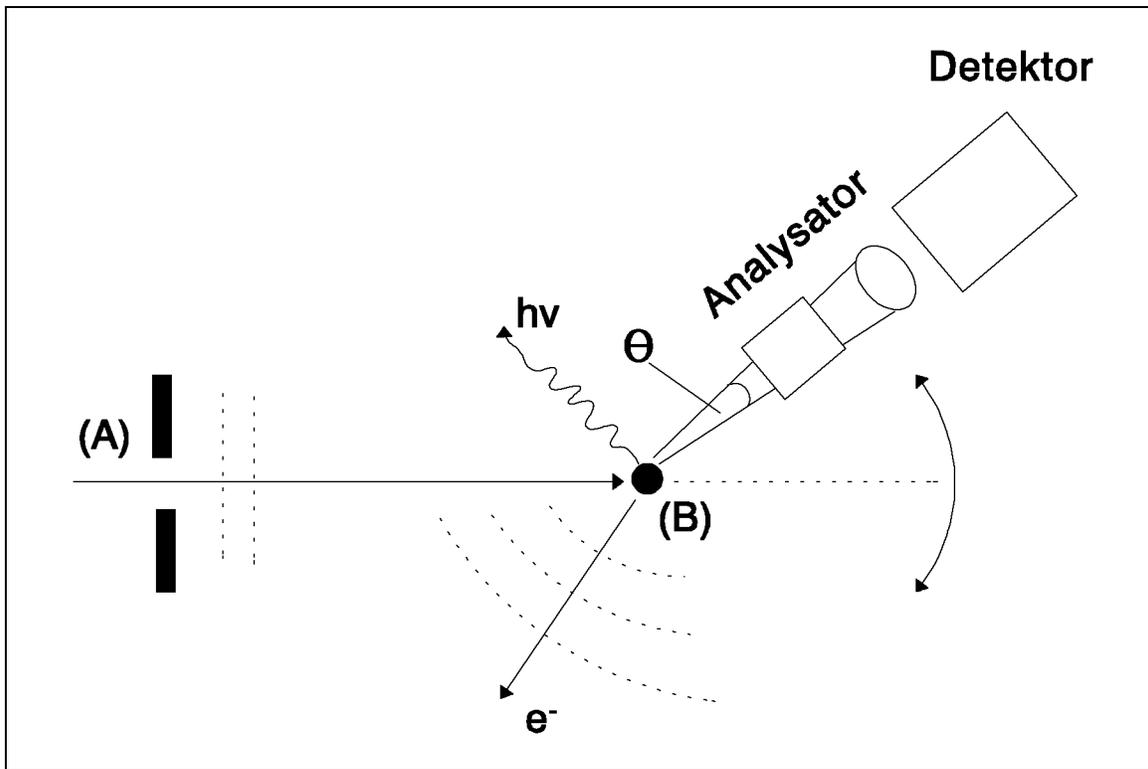


Abbildung 5.1: Streuexperiment

umgeschrieben:

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

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

## 5.1 Klassifikation der Streuprozesse:

Elektronischer Zustand ändert sich nicht. Das System bleibt in  $\phi_s$

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

Die Kernbewegung erhalten wir aus:

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

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

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

B.O.-Näherung: Vernachlässigung folgender Kopplungsterme:

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

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

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

Reduzierung der elastischen Streuung mit klassischen Potential-Streuung:

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

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

Elastische Streuung:

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

Inelastische Streuung:

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

### Querschnitts-Definition:

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

Integraler Streuquerschnitt:

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

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

Differentieller Streuquerschnitt:

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

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

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

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

## 5.2 Klassische Behandlung der Potential-Streuung

siehe B/J Appendix I

Die elastische Streuung wurde zurückgeführt auf:

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

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

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

Hierbei gilt:

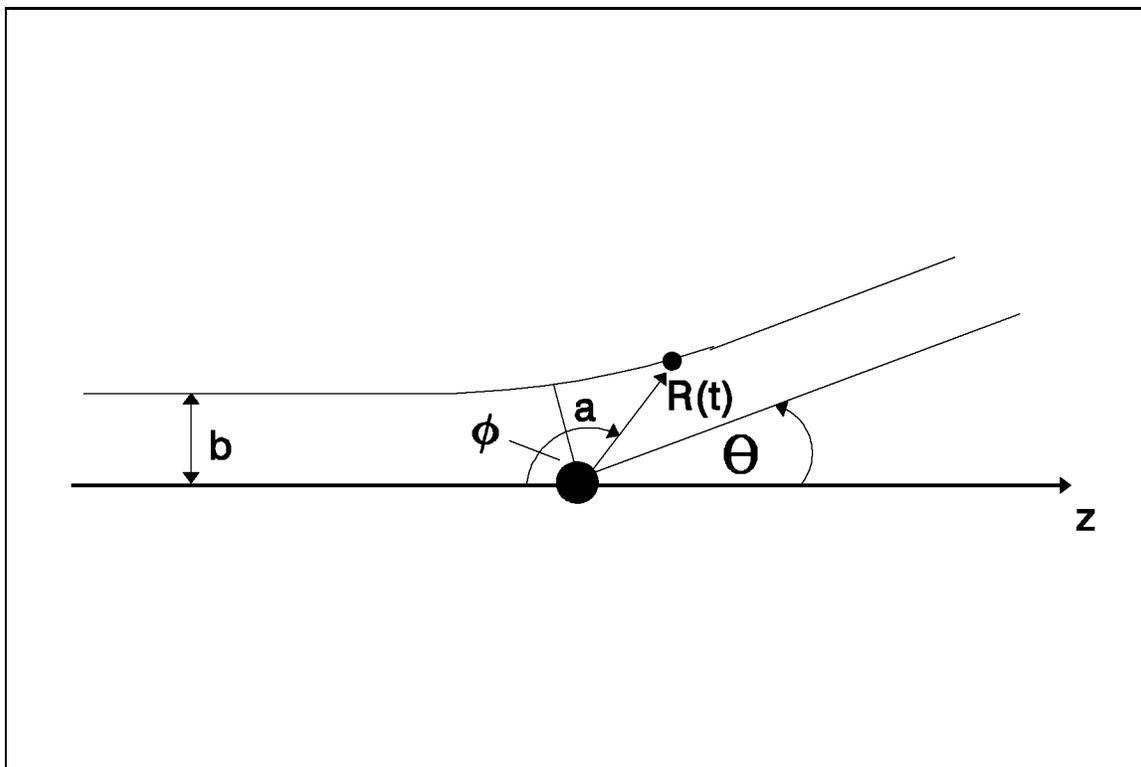


Abbildung 5.2: Geometrie des klassischen Streuexperimentes

$R(t)$ : Momentaner Abstand

$\phi(t)$ : Momentaner Winkel

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

Das Ergebnis wird durch den Energie- und Drehimpulssatz geliefert.

**Zusammenfassung:**

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

- Es gibt folgendes effektives Potential:

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

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

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

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

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

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

Ferner gilt:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

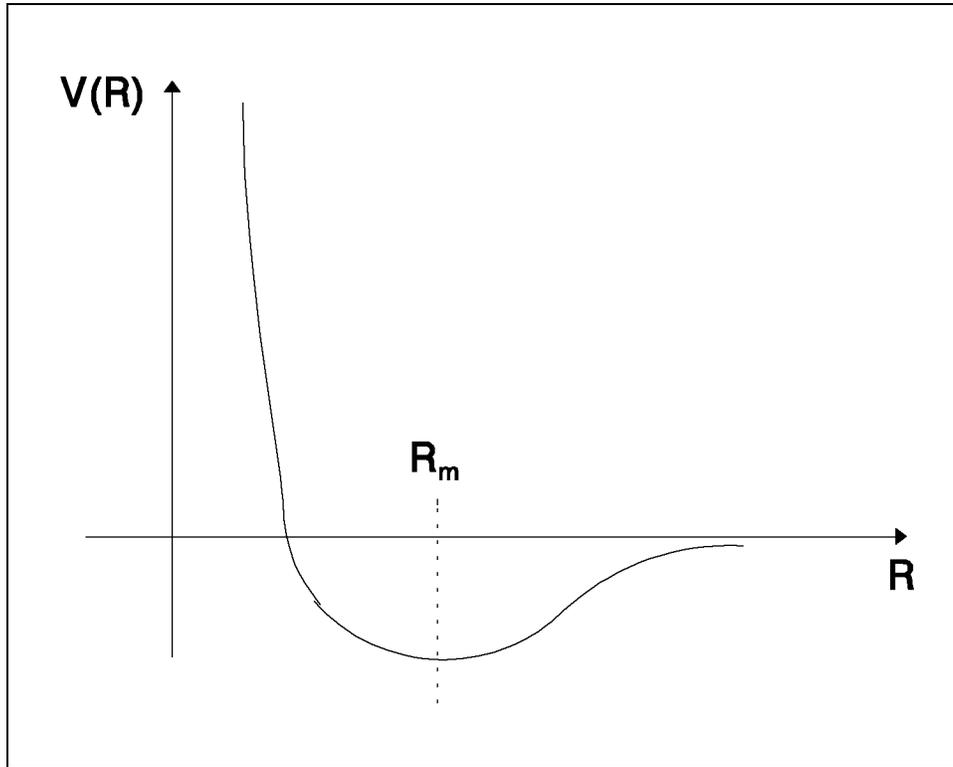


Abbildung 5.3: Atom-Atom Streuungspotential

ungestörtes Problem:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(siehe B/J Kap 13.1)

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

$C_w$ : Van-der-Waals Konstante.

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

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

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

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

Interpretation des Streuquerschnittes:

- für  $E < 1eV$

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

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

- für  $E > 100eV$

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

Born-Mayer-Potential

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

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

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

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

### Diskussion des differentiellen Streuquerschnittes:

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

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

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

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

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

### 5.2.2 Kleinwinkel / Hochenergie-Näherung

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

Für die Bahnkurve gilt:

$$x(t) = b$$

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

Die Impulsänderung  $\Delta p_x$  längs  $R(t)$  ist:

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

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

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

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

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

Substitution der Variablen:

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

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

Es gilt:

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

Die Regenbogen-Singularität wird für verschiedene Energien beim selben Wert von  $\tau$  gefunden.

2. Reduzierter differentieller Streuquerschnitt:

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

### Anwendung der Hochenergie-Näherung

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

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

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

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

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

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

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

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

Daher ist eine quantenmechanische Korrektur notwendig.

### Theoretische Betrachtung zur Abweichung zum klassischen Verlauf

#### (A) Unschärfe-Relation

Festlegung von  $b$  um den Wert  $\Delta b$  hat eine Unschärfe im Querimpuls  $p_x$  zur Folge.

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

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

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

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

Trennung der  $b_i$  durch den Einbau von Kreisringblenden. Daher:

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

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

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

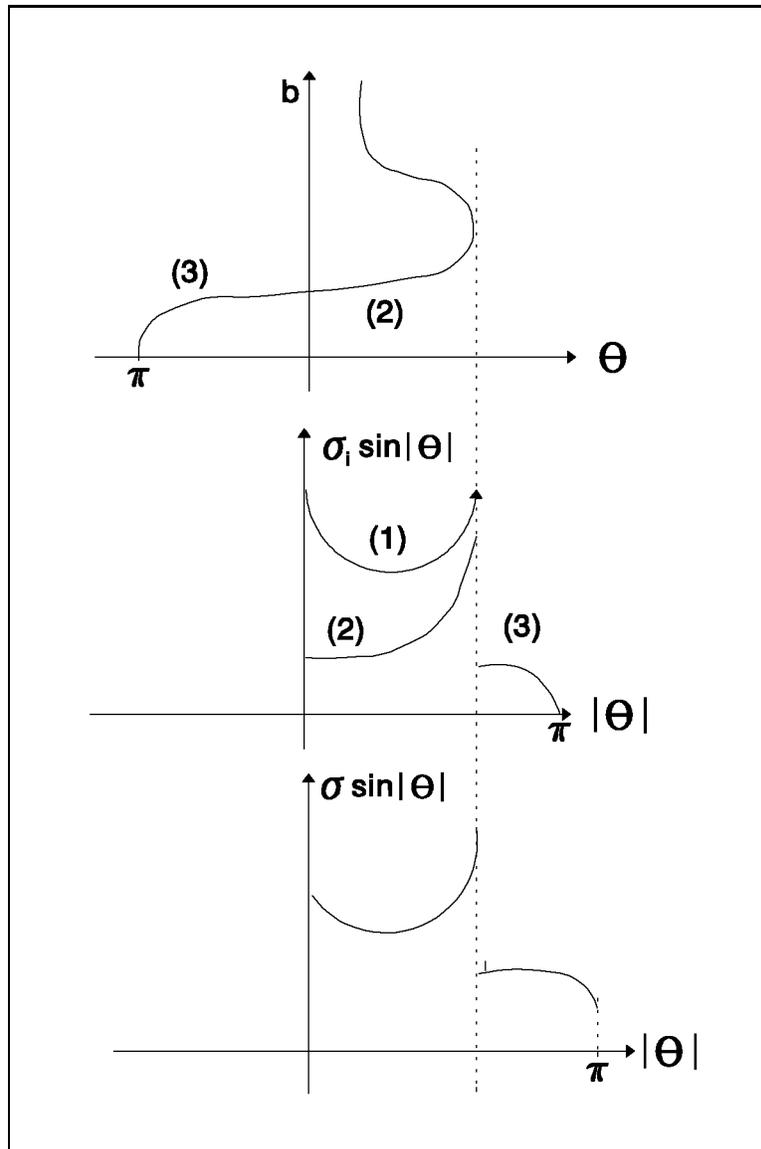


Abbildung 5.4: Verlauf der Ablenkefunktion und des Streuquerschnittes

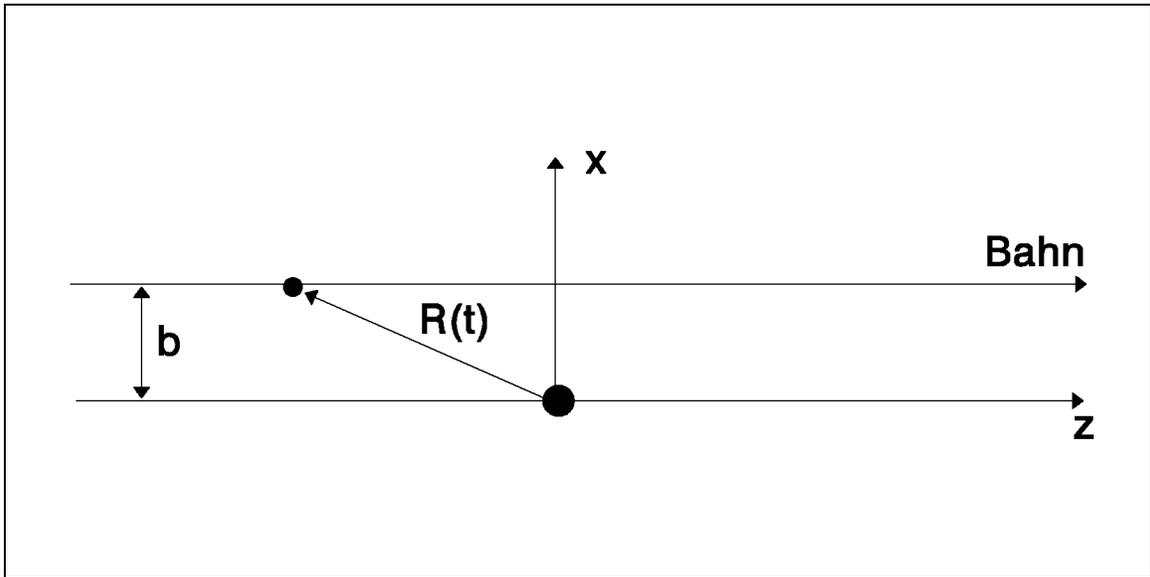


Abbildung 5.5: Geometrie bei der Kleinwinkel-Näherung

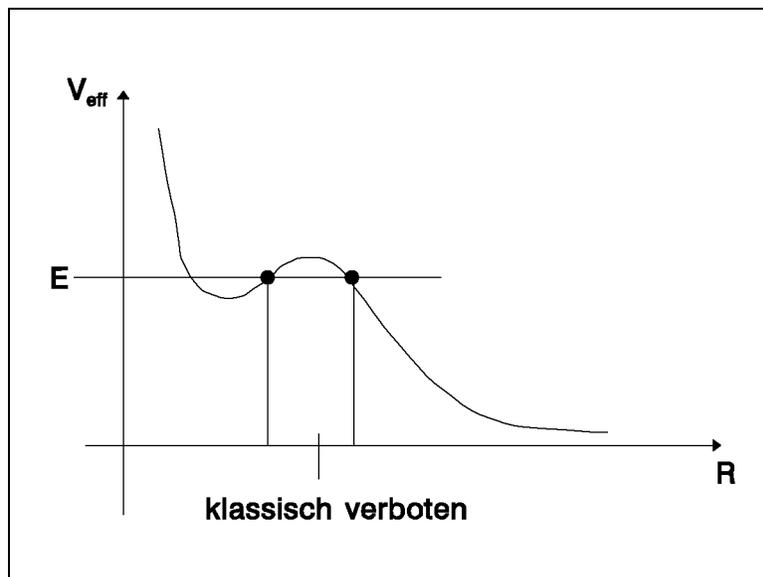


Abbildung 5.6: Effektives Streupotential

### 5.3 Quantenmechanische Behandlung der Potentialstreuung

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

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

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

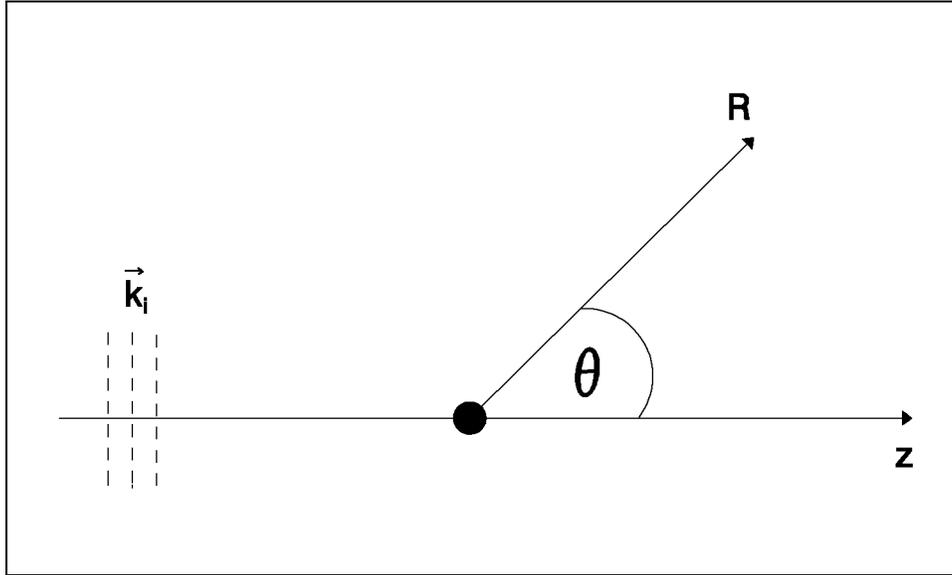


Abbildung 5.7: Geometrie eines Streuexperimentes

gung der Kerne

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

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

Gleichung für  $F$  unter Verwendung des reduzierten Potentials

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

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

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

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

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

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

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

**Zusammenfassung:**

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

$j$  : Einfallender Fluß

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

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

$j = mv = |A|^2 v$   $A$  : Amplitude der einlaufenden ebenen Welle

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

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

### 5.3.1 Partialwellenmethode

siehe B.J. Kap 11.3

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

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

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

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

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

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

- Für  $U(R) = 0$  gilt:

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

- Für  $U(R) \neq 0$  gilt:

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

Offenbar gilt:

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

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

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

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

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

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

Unter Verwendung von

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

folgt

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

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

### Zusammenfassung:

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

In 2. und 3. sind die  $\eta_l$  enthalten.

Problem: Wie erhalte ich die  $\eta_l$ ?

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

Das asymp. Verhalten der  $\chi_l$  wird verglichen mit dem entsprechenden Verhalten ohne Potential.  
Klassisch:

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

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

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

### 5.3.2 Halbklassische Behandlung der Potential-Streuung

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

Annahmen:

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

Näherungen an  $\sum_i \dots$ :

1. Übergang von der Summe zum Integral:

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

2. Näherung für die Legendre-Polynome:

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

3.  $\eta_l$  ist praktisch eine kontinuierliche Funktion von  $l$ .

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

mit

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

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

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

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

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

**Diskussion:**

1. Wo wird  $\Phi_\pm(l)$  stationär?

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

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

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

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

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

Diese Methode ist graphisch in Abb.5.9 dargestellt:

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

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

mit

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

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

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

**Definition:** Die Methode der stationären Phase nähert Integrale der Bauweise

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

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

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

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

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

### 5.3.4 Näherungsmethoden (Born'sche–Näherung)

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

Wiederholung:

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

Ziel:

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

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

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

Integraldarstellung für  $f(\dots)$ :

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

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

Homogene DGL:

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

Inhomogene DGL:

**1. Schritt:** Lösung des einfachen Systems

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

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

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

allgemeine Lösung:

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

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

**1. Schritt:**

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

weil: punktförmige Störungen erzeugen Kugelwellen.

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

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

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

Für große  $R$  gilt:

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

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

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

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

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

Beispiel: Born'sche Näherung für  $f$ :

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

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

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

### Motivation

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

### Diskussion der Streuamplitude in Born'scher Näherung:

1. Impulsübertrag  $\vec{q}$ :

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

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

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

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

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

Es ist zu zeigen:

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

optisches Theorem:

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

aber  $f_{B1}$  ist reel !

### Beispiel:

Berechnung von  $f_{B1}$  für

(a) Yukawa-Potential:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

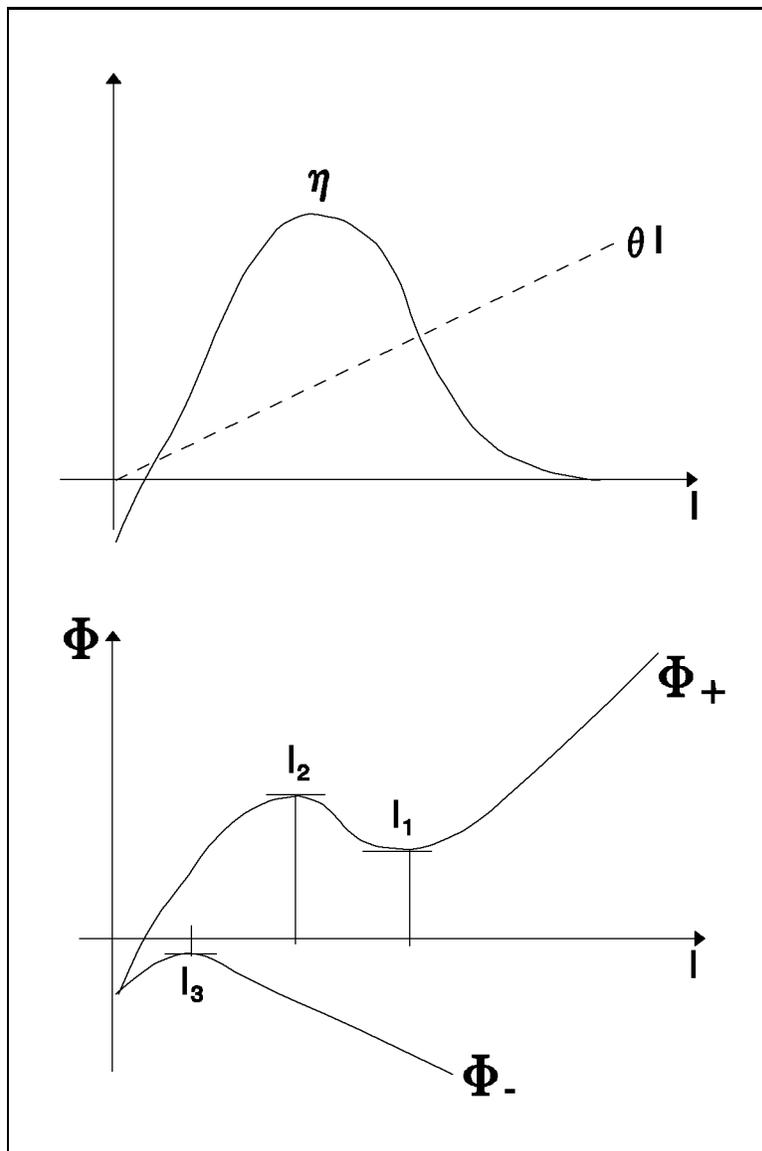
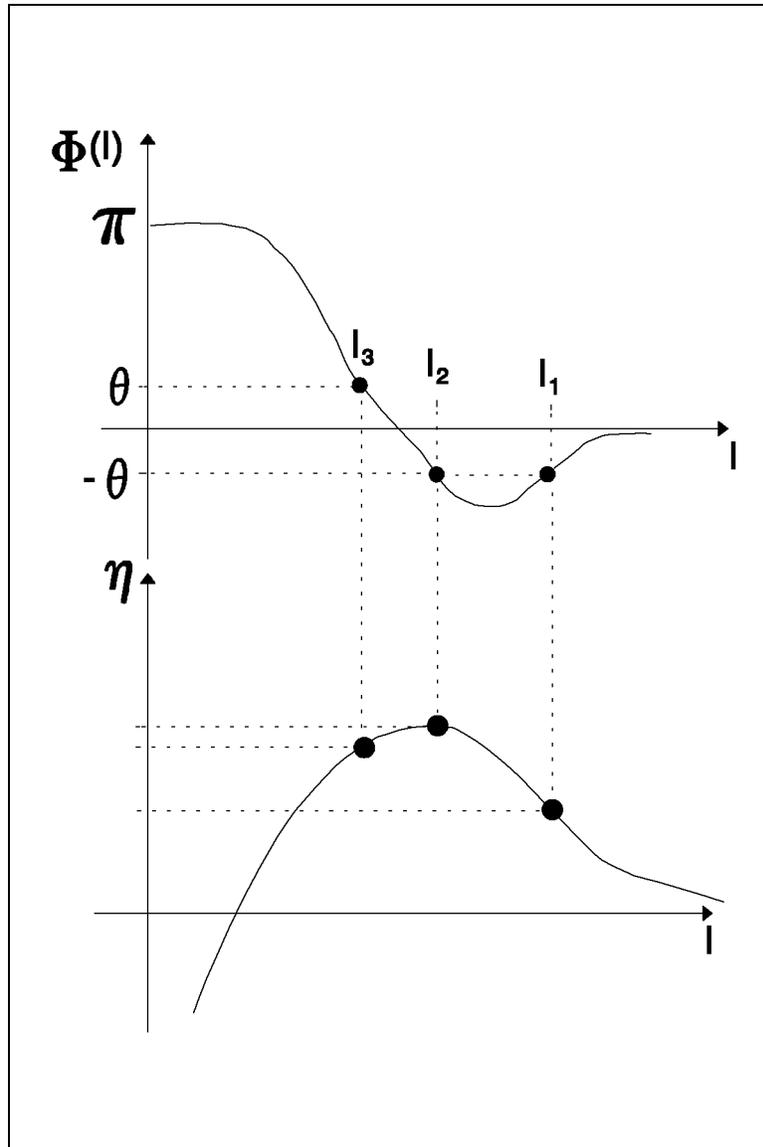


Abbildung 5.8: Stationäre Phasen

Abbildung 5.9: Methode zur Bestimmung der  $\Phi_p$

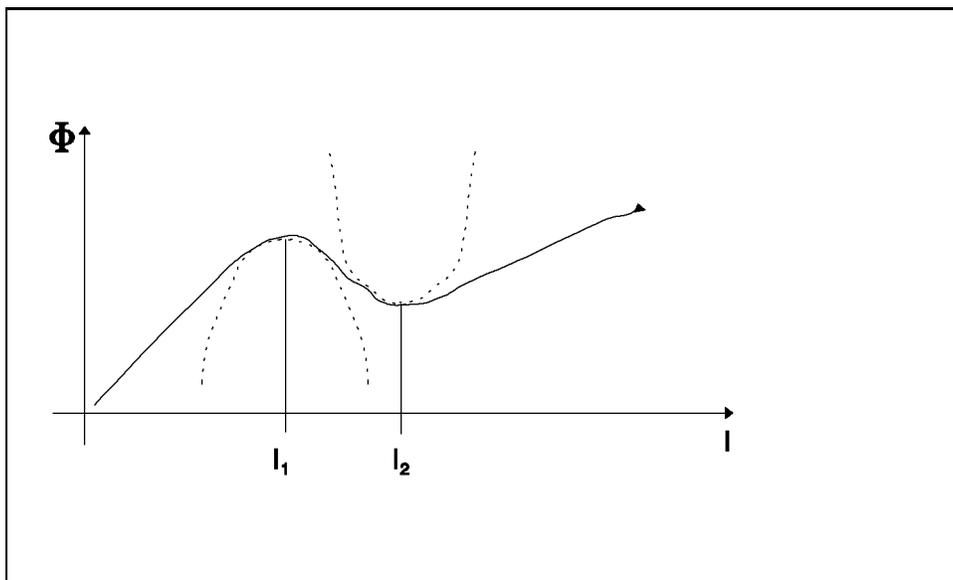


Abbildung 5.10: Methode der stationären Phase

## 5.4 Ionen–Oberflächen–Streuung (ISS)

Ion–Scattering–Spectroscopy

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

Gesucht:

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

ISS ist schematisch in Abb.5.11 zu sehen:

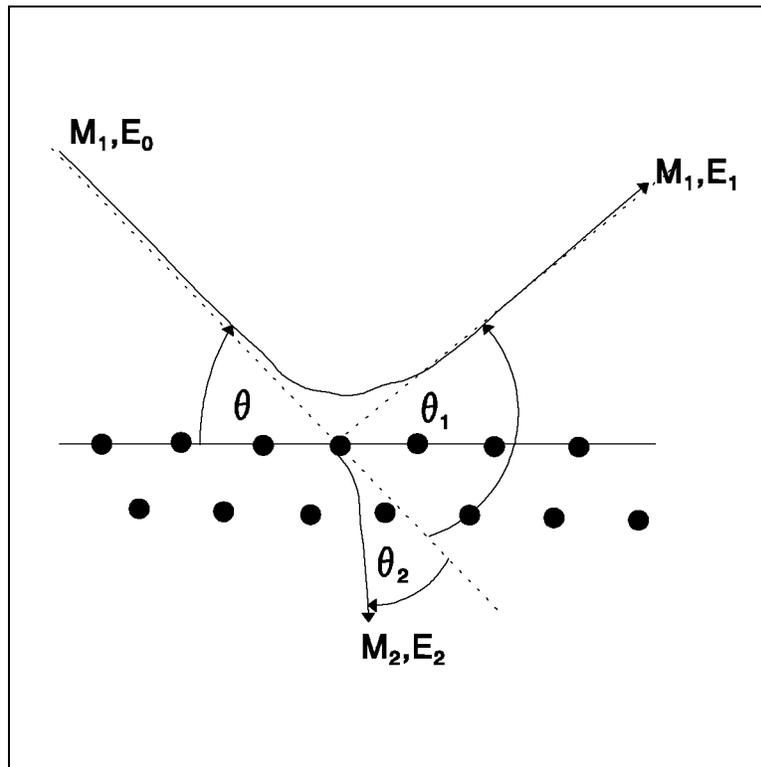


Abbildung 5.11: Ion–Scattering–Spectroscopy

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

Der Energie- und Impulssatz liefert:

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

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

Energiesatz:

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

Impulssatz:

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

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

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

+ für  $A > 1$ ,  
- für  $A < 1$ .

### Diskussion:

Im allgemeinen wird  $q = 0$  gesetzt.

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

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

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

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

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

Die Intensität hängt von folgenden Parametern ab:

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

mit:

$N_S$  = Flächendichte der Substrat-Atome,

$N_A$  = Flächendichte der Adsorbat-Atome,

$\alpha$  = Abschattungsfaktor,

$P_S$  = Wahrscheinlichkeit, daß das Ion nicht neutralisiert wird.

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

### Auswahl des Projektils $I^+$ :

- Edelgas-Ionen,
- Alkali-Ionen.

(a) Edelgas-Ionen:

Hohe Neutralisationwahrscheinlichkeit:

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

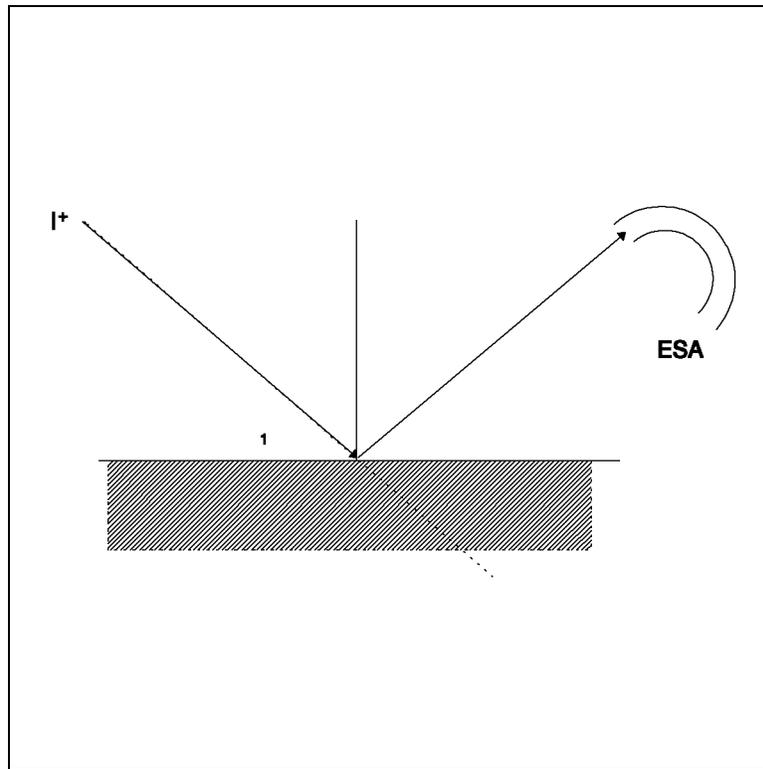
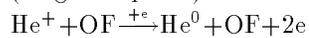


Abbildung 5.12: experimenteller Aufbau eines ISS-Versuches

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

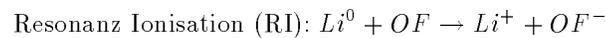
Auger Neutralisation (Abb.5.13)

(Auger Capture)



(b) Alkali-Ionen:

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



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

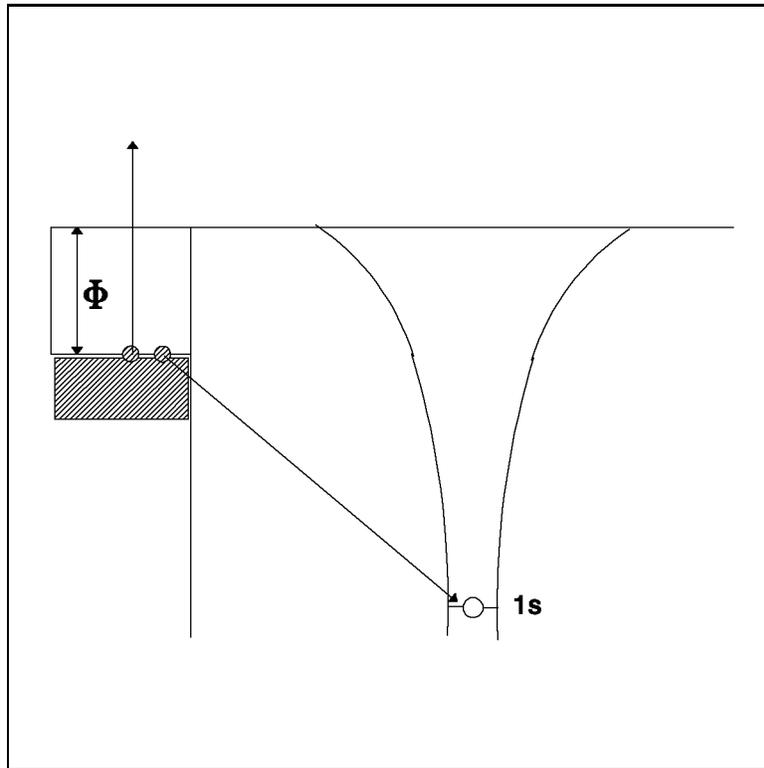


Abbildung 5.13: Auger Neutralisation bei ISS

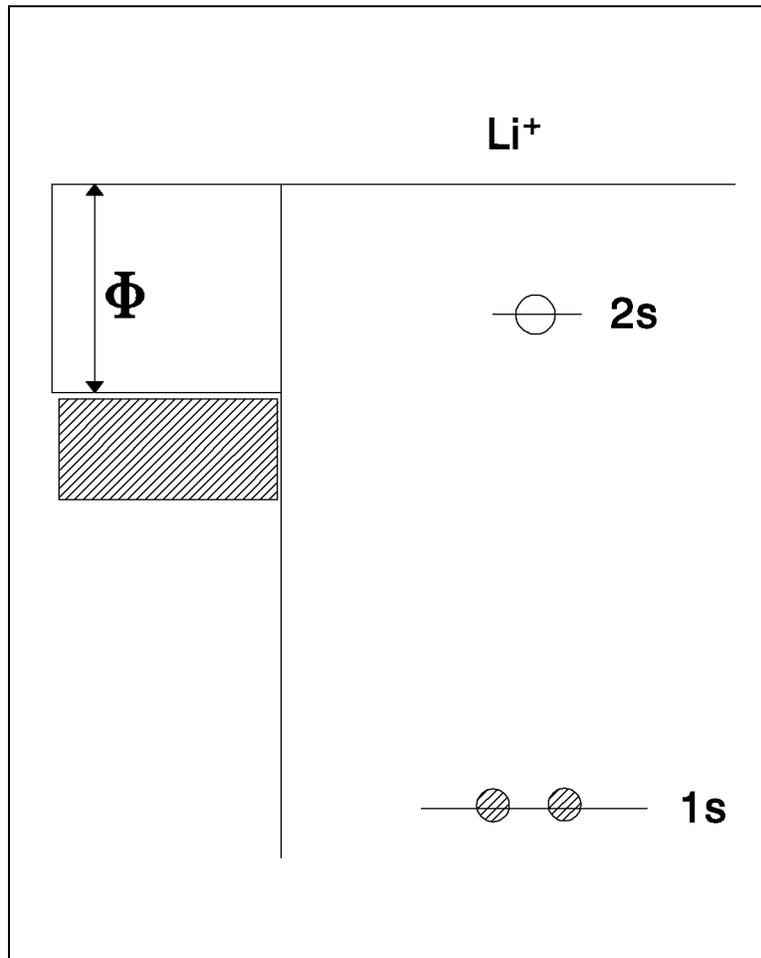
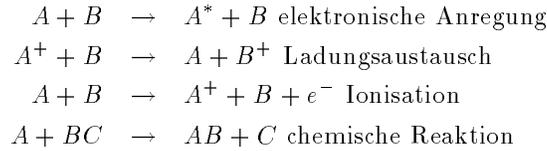


Abbildung 5.14: Energieschema bei Alkali-Ionen (ISS)

## 5.5 Inelastische Streuprozesse

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



**Modellmäßig:**

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

### 5.5.1 Allgemeine Grundlagen:

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

**Konsequenz für die elektronische Bewegung:**

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

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

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

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

**Konkret:**

Speziell:  $H^+ + H$

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

$\vec{R}(t)$ :

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

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

Für den elektronischen Anteil des Hamiltonoperators gilt:

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

wobei

$$\vec{r}_A = -\frac{1}{2}\vec{R}(t) + \vec{r}$$

$$\vec{r}_B = \frac{1}{2}\vec{R}(t) + \vec{r}$$

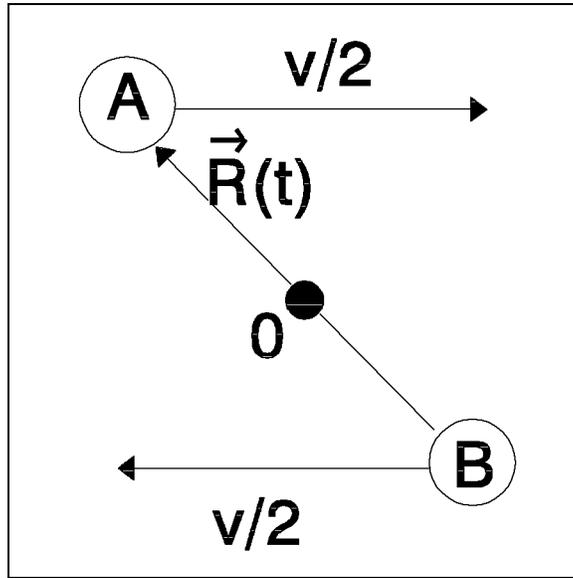


Abbildung 5.15: Koordinaten bei inelastischer Streuung

ist. Für  $\psi_e(t)$  gilt:

Vor dem Stoß:  $e^-$  sei am Atom B.

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

Nach dem Stoß (nur Ladungsaustausch soll möglich sein):

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

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

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

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

$n$ : Zahl der Atome pro Zeit und pro Fläche.

### Translationsfaktoren:

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

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

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

Freies Elektron: Ebene Welle:

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

Vor dem Stoß:

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

Nach dem Stoß:

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

### Herleitung der ‘‘Coupled Channel’’ Gleichungen

(DGL’s für  $a_m(b, t)$ )

(siehe Kapitel über die zeitabhängige Störungsrechnung)

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

Das Folgende gilt allgemein:

Ansatz:

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

Diskussion:  $\Phi_m$ : vollständiger Satz von Wellenfunktionen:

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

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

Einschränkung: Bei langsamen Stößen spielen die Translationsfaktoren keine Rolle.

Bestimmung der DGL’s für  $a_m(t)$ :

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

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

- Integration über die Elektronenkoordinaten  $\vec{r}_i$

$$\int d\vec{r}_i \dots$$

$$\Rightarrow i\hbar \dot{a}_m(t) = \dots$$

$$\Phi_m : \Phi_m \rightarrow \Phi_n \quad n \neq m$$

$$|a_m(t = -\infty)|^2 = 1 \longrightarrow |a_m(t = \infty)|^2 < 1$$

$$|a_n(t = -\infty)|^2 = 0 \longrightarrow |a_n(t = \infty)|^2 > 0$$

$$\sum_i a_i = 1$$

$$\Rightarrow \dot{a}_n(t) = f(a_m(t), \dots)$$

$$i\hbar \dot{a}_n(t) = \sum_{m \neq n} a_m(t) \langle \Phi_n | H_e - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \Phi_m \rangle \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' (E_m - E_n) \right) \quad n = 1, 2, \dots$$

Gekoppeltes System gewöhnlicher DGL’s für die Amplituden  $a_n(t)$ .

(siehe B.J.)

**Diskussion:**

$\Phi_m$  ist Eigenfunktion des Quasimoleküls zu  $H_e$ :

$$\Rightarrow \langle n | H_e | m \rangle = E_{nm} \delta_{nm}$$

Die Übergänge rühren daher nur von

$$i\hbar \langle n | \frac{\partial}{\partial t} | m \rangle$$

her, so daß Übergänge nur dann erfolgen, wenn die B.O.-Näherung verletzt wird (Dynamische Kopplung)

**Berechnung der Kopplungsterme:**

(für den Fall, daß die  $\Phi_m$  als Eigenfunktionen der  $H_e$  gewählt werden)

Beachte:  $\Phi_m(\vec{r}'_i)$  heißt, die Z-Achse ist die mit dem Molekül mitrotierende KVA, aber  $\frac{\partial}{\partial t}$  bedeutet: Bei der Bildung der Zeitableitung müssen die  $\vec{r}'_i$  bezüglich eines laborfesten Systems gewählt werden. (siehe Abb.5.16)

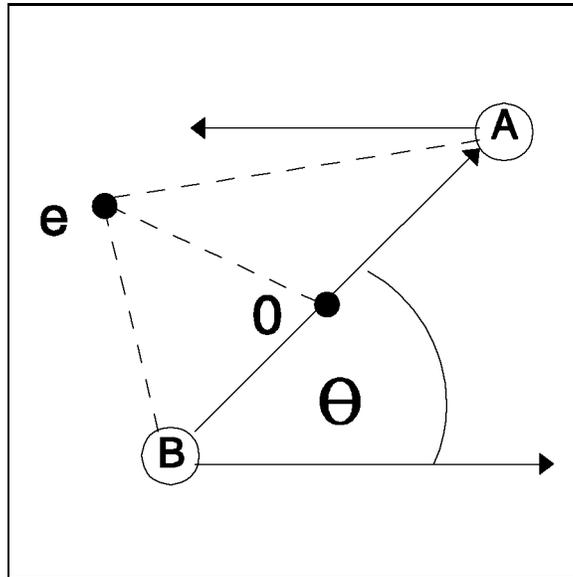


Abbildung 5.16: Geometrie bei inelastischer Streuung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Phi_m \Big|_{\vec{r}} &= \underbrace{\frac{dR}{dt}}_{v_R} \frac{\partial}{\partial R} \Phi_m(\vec{r}'_i, \vec{R}(t)) + \frac{d\Theta}{dt} \frac{\partial}{\partial \Theta} \Phi_m \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial \Theta} &= L_{y'} = i\hbar \left\{ z' \frac{\partial}{\partial x'} - x' \frac{\partial}{\partial z'} \right\} \end{aligned}$$

für mehrere Elektronen:

$$\langle \Phi_n | \frac{\partial}{\partial t} | \phi_m \rangle = \underbrace{v_R(t) \langle \Phi_n | \frac{\partial}{\partial R} | \Phi_m \rangle}_{\text{Radialkopplung}} + \underbrace{\dot{\Theta}(t) \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_n | L_{y'} | \Phi_m \rangle}_{\text{Rotationskopplung}}$$

$$i\hbar \dot{a}_n(t) = \sum_{n \neq m} a_m(t) \left( -i\hbar v_R(t) \langle n | \frac{\partial}{\partial R} | m \rangle + \dot{\Theta} \langle n | L_{y'} | m \rangle \right) \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' (E_m - E_n) \right)$$

Anfangsbedingungen:

$$a_k(t = -\infty) = 1$$

$$(n \neq m) : a_k(t = -\infty) = 0$$

### 5.5.2 Landau–Zener–Näherung

(siehe Branden: Kap 5.4)

Gegeben seien zwei elektronische Zustände  $\Phi_{1,2}$  die eine vermiedene Kreuzung haben. Bei  $R_C$  sind die Übergänge besonders wahrscheinlich. Die  $\Phi$  haben dieselbe Symmetrie (z.B.  $^1\Sigma_g^+$ )

Daher gibt es nur zwei gekoppelte Gleichungen für  $\dot{a}$ .

1. Konstruktion zweier Zustände  $\psi_{1,2}$  als Linearkombination der  $\Phi_{1,2}$  liefert die diabatischen Zustände  $\psi_{1,2}$ :

$$\psi_{1,2} : H_i i = \langle \psi_i | H_e | \psi_i \rangle$$

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(H_{11} - H_{22}) \pm \sqrt{\left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2}\right)^2 + H_{12}^2}$$

2. Formuliere die  $\dot{a}$ -Gleichungen unter Verwendung der neuen Zustände  $\psi_{1,2}$ .

$$\psi_e = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

$\langle \psi_i | H_e | \psi_j \rangle$  hat auch nichtdiagonale Elemente  $H_{12} \neq 0$ .  $|H_{12}|$  liefert gerade den Abstand (in  $R_c$ ) der beiden adiabatischen Zustände  $E_{1,2}(R_c)$ .

**Prozeß:**  $\psi_1 \rightarrow \psi_2$

$P_{1 \rightarrow 2}$  für zwei mögliche Reaktionswege, wobei  $P_{1 \rightarrow 2}$  die Übergangswahrscheinlichkeit für  $1 \rightarrow 2$  ist.

$$P_{Ges} = \underbrace{(1 - P_{1 \rightarrow 2})P_{1 \rightarrow 2}}_{\text{Weg 1}} + \underbrace{P_{1 \rightarrow 2}(1 - P_{1 \rightarrow 2})}_{\text{Weg 2}} = 2P_{1 \rightarrow 2}(1 - P_{1 \rightarrow 2})$$

Es wurde vernachlässigt, daß die beiden Amplituden für den Weg 1 und Weg 2 interferieren können.

**Gesucht:** Es werden die Koeffizienten gesucht:

$$\dot{c}_1(t) = f(c_1, c_2, H_{11}, H_{22}, H_{12})$$

$$\dot{c}_2(t) = \dots$$

$$|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = 1$$

**Feststellung:**

- Für die adiabatischen Zustände  $E_i(R)$  haben wir eine große dynamische Kopplung:

$$\langle i | \frac{\partial}{\partial t} | j \rangle$$

- Für die diabatischen Zustände  $\psi_{1,2}$  (mit  $H_{11}, H_{22}, H_{12}$ ) gilt:

$$|\langle i | \frac{\partial}{\partial t} | j \rangle \ll |H_{12}|$$

**DGL's für die Koeffizienten:**

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{c}_1(t) &= c_2(t)H_{12} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int^t dt' (H_{11} - H_{22})\right) \\ i\hbar\dot{c}_2(t) &= c_1(t)H_{12} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^t dt' (H_{11} - H_{22})\right) \\ \Rightarrow \frac{d^2}{dt^2}c_2(t) &= \frac{1}{H_{12}} \frac{d}{dt}(H_{12})\dot{c}_2(t) - \frac{i}{\hbar}(H_{11} - H_{22})\dot{c}_2(t) - \left(\frac{H_{12}}{\hbar}\right)^2 c_2(t) \end{aligned}$$

**Feststellung:**

$c_2(t \rightarrow \infty)$  kann analytisch erhalten werden, unter Voraussetzung bestimmter Näherungen an  $H_{ij}$  (Landau-Zener-Näherung).

Wir fassen  $H_{ij}$  als Funktion der Zeit auf. Dann wird  $R_c$  für  $t = t_c$  durchlaufen.

1.  $(H_{11} - H_{22})$  wird um  $t_c$  herum entwickelt ( nur linearer Term )
2.  $H_{12}(R(t)) = H_{12}(t) \equiv H_{12}(t - t_c)$

zu 1.:

$$\begin{aligned} (H_{11} - H_{22}) &= 0 + \left. \frac{\partial}{\partial t}(H_{11} - H_{22}) \right|_{t=t_c} (t - t_c) \\ &= \underbrace{\frac{dR}{dt}}_v \left. \frac{d}{dR}(H_{11} - H_{22}) \right|_{R=R_c} (t - t_c) \\ \Rightarrow \frac{d^2}{dt^2}c_2(t) &= -\frac{iv}{\hbar} \left. \frac{d}{dR}(H_{11} - H_{22}) \right|_{R=R_c} (t - t_c) \cdot \dot{c}_2(t) - c_2(t) \frac{H_{12}^2(R_c)}{\hbar^2} \end{aligned}$$

**Diskussion:**

Die DGL kann in die Form der Weber'schen DGL gebracht werden. (siehe Child: Kap 8.5)

$$\begin{aligned} |c_2(t \rightarrow \infty)|^2 &= 1 - \exp(-\gamma) \\ \gamma &= 2\pi \frac{H_{12}^2}{\hbar v \left| \frac{d}{dR}(H_{11} - H_{22}) \right|_{R_c}} \\ P_{1 \rightarrow 2} &= |c_2(t = \infty)|^2 \\ Q_{1 \rightarrow 2} &= 2\pi \int_0^\infty db b P_{Ges}(b) \end{aligned}$$

**Diskussion von  $P_{1 \rightarrow 2}$  als Funktion von  $v$ :**

- kleines  $v$ : Das System wechselt von einer diabatischen Kurve zur anderen:

$$\text{Für } v \rightarrow 0: \quad P_{1 \rightarrow 2} \rightarrow 1$$

- großes  $v$ : Das System bleibt im diabatischen Zustand, es erfolgt kein Übergang  $1 \rightarrow 2$ :  $P_{1 \rightarrow 2} \rightarrow 0$ .

Der Verlauf von  $P_{Ges}$  ist in Abb.5.17 dargestellt:

$v_{max}$  hängt stark von  $|H_{12}|$  ab.

Anwendung: Verlauf chemischer Reaktionen als Funktion der Temperatur, usw.

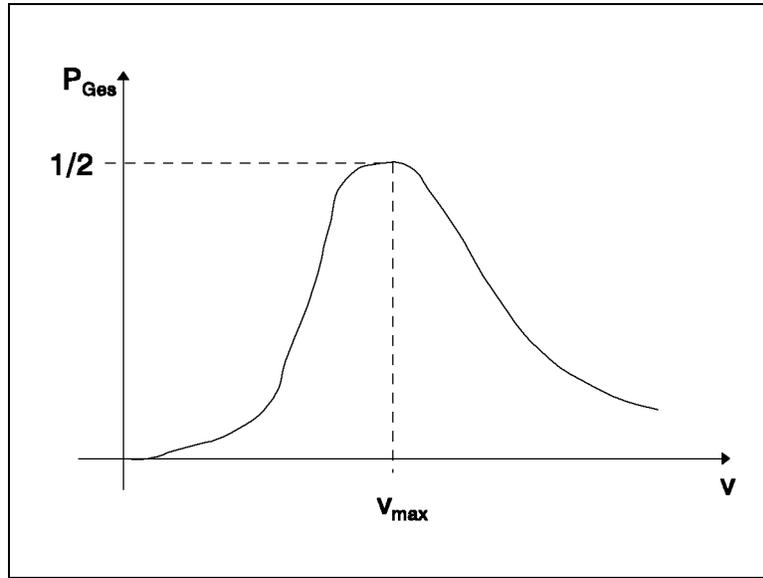


Abbildung 5.17: Verlauf der Übergangswahrscheinlichkeit als Funktion der Geschwindigkeit

### 5.5.3 Symmetrischer Ladungsaustausch

Experiment:  $H^+ + H \longrightarrow H + H^+$

$P_{\text{aus}}(b(\Theta), v) = ?$

Diskussion:  $(H^+ + H)$

Es gibt nur ein aktives Elektron (1s). Daher ist die Betrachtung des Korrelationsdiagramms (siehe Abb.5.18) für die aus 1s AO gebildeten MO ( $2p\sigma_u, 1s\sigma_g$ ) sinnvoll.

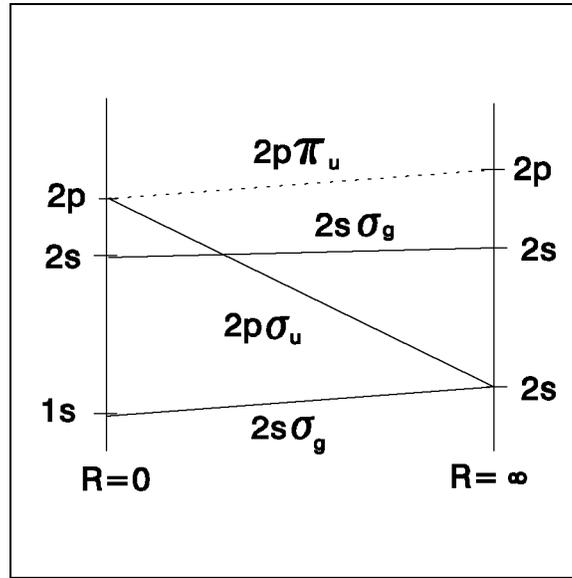
- Es brauchen nur die obengenannten MO's betrachtet werden, die aus den 1s AO gebildet werden.
- dieses trifft zu, wenn  $R$  nicht zu klein wird ( $R > 1A$ ).
- konkret:  $|1s\sigma_g\rangle = \Phi_g, |2p\sigma_u\rangle = \Phi_u$

$$\psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}) = a_g \Phi_g \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' E_g(t')\right) + a_u \Phi_u \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' E_u(t')\right)$$

Anfangsbedingungen:

Für  $t = -\infty$  ist das Elektron am Kern A.  $\psi_e$  ist aber ein AO und muß als Linearkombination der MO gebildet werden.

$$\begin{aligned} \Phi_g(t = -\infty) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{1s}(\vec{r}_A) + \Phi_{1s}(\vec{r}_B)) \\ \Phi_u(t = -\infty) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{1s}(\vec{r}_A) - \Phi_{1s}(\vec{r}_B)) \\ \psi_e(t = -\infty) &= \Phi_{1s}(\vec{r}_A) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_g + \Phi_u) \\ P_{\text{aus}} &= |\langle \Phi_{1s}(\vec{r}_B) | \psi_e(t = \infty) \rangle|^2 \end{aligned}$$

Abbildung 5.18: Korrelationsdiagramm für  $H^+ + H$ 

Die dynamischen Kopplungen verschwinden:

$$\langle u | \frac{\partial}{\partial R} | g \rangle = 0, \quad \langle u | L_{y'} | g \rangle = 0$$

Daher gilt unter Beachtung der Normierung:

$$a_g = a_u = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Berechnung von  $P_{\text{aus}}$ :

$$P_{\text{aus}} = |\langle \Phi_g - \Phi_u | a_g \Phi_g \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' E_g\right) + a_u \Phi_u \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' E_u\right) \rangle|^2 \frac{1}{2}$$

Es gibt folgende Matrixelemente:

$$\langle g | g \rangle = 1, \quad \langle u | u \rangle = 1, \quad \langle g | u \rangle = 0$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} P_{\text{aus}} &= \frac{1}{4} |\langle g - u | g \exp(\dots E_g) + u \exp(\dots E_u) \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{4} \left[ \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' E_g(t')\right) - \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' E_u(t')\right) \right]^2 \\ &= \sin^2 \zeta(b, v) \quad \text{mit} \\ \zeta &= \frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' (E_g - E_u) \end{aligned}$$

**Diskussion:** Mit der Näherung für eine gerade Bahn gilt:

$$z^2 = v^2 t^2, \quad v^2 t^2 + b^2 = r^2$$

$$\Rightarrow dt' = \frac{1}{v} dz; \quad 2z dz = 2R dR$$

$$\Rightarrow \zeta = \frac{1}{\hbar v} \int_{-\infty}^{\infty} dR \frac{E_g - E_u}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2}}}$$

1. der Verlauf von  $P(b, v) = \sin^2 \zeta(b, v)$  ist in Abb.5.19 zu sehen:  
 $\sin^2 \zeta$  durchläuft eine Folge von Extrema, deshalb durchläuft auch  $P$  eine Folge von Extrema.

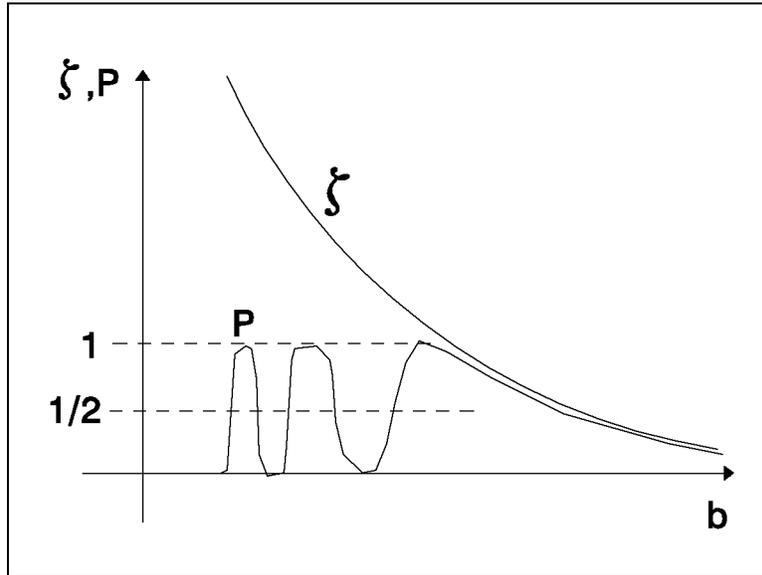


Abbildung 5.19: Verlauf der Ladungsaustauschwahrscheinlichkeit

Da zwischen  $\Theta$  und  $b$  der monotone Zusammenhang  $\Theta(b)$  besteht kann  $P(b)$  auch als  $P(\Theta)$  geschrieben werden.

2. Für den integralen Wirkungsquerschnitt gilt:

$$Q_{\text{aus}} = 2\pi \int_0^{\infty} db b \sin^2 \zeta(b, v)$$

Es wird  $b_0$  wie folgt definiert:

$$b_0 : \sin^2 \zeta(b_0) = \frac{1}{2} \Rightarrow \zeta = \frac{\pi}{4}$$

Mit weiteren Näherungen folgt:

$$Q_{\text{aus}} = 2\pi \int_0^{b_0} db b \frac{1}{2} \quad (\text{Random Phase})$$

$$+ \int_{b_0}^{\infty} db b \sin^2 \zeta$$

Näherung: Der zweite Summand ist klein gegen den ersten Summanden.

$$Q_{\text{aus}} = \frac{1}{2} \pi b_0^2(v)$$

$b_0$  bestimmt sich aus:

$$\zeta(b_0) = \frac{\pi}{4} = \frac{1}{2\hbar v} \int_{-\infty}^{\infty} dR \frac{\Delta E(R)}{\sqrt{1 - \frac{b_0^2}{R^2}}}$$

### 5.5.4 Elektronische Anregung



Das zubrachtende Korrelationsdiagramm für  $H^+ + H$  ist in Abb.5.18 dargestellt.

**Anregung:**  $2p\sigma_u$  geht durch Rotationskopplung in  $2p\pi_u$  über. Andere Übergänge sind aus Symmetriegründen nicht möglich ( Die Kopplungsterme verschwinden ).

**Daher:** Es wird eine hinreichend große Stoßenergie benötigt, damit kleine  $R$  erreicht werden, so daß der Energieabstand zwischen den MO's klein genug wird, damit die Kopplung groß genug wird.

Wir erhalten folgende  $\dot{a}$ -Gleichungen wobei nur die obengenannten MO's betrachtet werden:

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a}_\pi &= \dot{\Theta}(t) f(R) a_\sigma(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^t dt' (E_\sigma - E_\pi)\right) \\ i\hbar \dot{a}_\sigma &= \dot{\Theta}(t) f(R) a_\pi \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int^t \dots\right) \\ &\text{mit } f(R) = \langle \Phi_\sigma | L_{y'} | \Phi_\pi \rangle \end{aligned}$$

Anfangsbedingung:

$$a_\sigma(t = -\infty) = 1, \quad a_\pi(t = -\infty) = 0$$

Näherungen:

- Der Hauptbetrag von  $2p\sigma_u \longrightarrow 2p\pi_u$  kommt von  $R \simeq 0$ .
- $f(R) \approx 1$
- $E_\sigma \simeq E_\pi$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \dot{a}_\pi &= \dot{\Theta} a_\sigma \\ \dot{a}_\sigma &= -\dot{\Theta} a_\pi \end{aligned}$$

$$\text{Energiesatz: } \frac{1}{2} \mu v_R^2 + \frac{m u}{2} (R\dot{\Theta})^2 + V(R) = E$$

$$\text{Impulssatz: } L = \mu v_\infty b = \mu R \dot{\Theta} R$$

$$\Rightarrow \dot{\Theta}(t) = \frac{v_\infty b}{R^2(t)}$$

Lösung der DGL:

$$a_\pi = \sin \Theta, \quad a_\sigma = \cos \Theta$$

$$P_{\text{an}} = |a_\pi|^2 = \sin^2 \Theta$$

Für  $\Theta = \pi/2$  wird die Anregungswahrscheinlichkeit daher eins.

**Grenzfall kleiner Anregungsamplituden: (Störungsrechnung)**

Anfangsbedingungen:

$$\begin{aligned} a_\sigma(t = -\infty) &= 1 \quad , \quad a_\sigma(t) \approx 1 \\ a_\pi(t = -\infty) &= 0 \quad , \quad a_\pi(t) \ll 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{a}_\pi &= \dot{\Theta}(t)f(R)a_\sigma \exp(\dots) \\ \dot{a}_\sigma &= \dots \\ \Rightarrow a_\pi &= \int_{-\infty}^t dt' \dot{\Theta}(t')f(R) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^{t'} dt''(E_\sigma - E_\pi)\right) \end{aligned}$$

Gerade Bahn ( $dz = vdt$ ):

$$A_\pi(t = \infty, b) = \frac{1}{i\hbar v} \int_{-\infty}^{\infty} dz f(R) \dot{\Theta}(z, b) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int dz' (E_\sigma - E_\pi)\right)$$

wobei  $P_{2p} = |a_\pi(t = \infty, b)|^2$  ist.Verallgemeinerung: Im allgemeinen Fall wird  $f(R)\dot{\Theta}$  zu  $V(z, b)$ 

$$\begin{aligned} \Rightarrow a_\pi &= \dots \int dz V(z, b) \exp(\dots) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dz V(z) \left\{ \cos\left(\frac{1}{\hbar v} \int \dots\right) + i \sin\left(\frac{1}{\hbar v} \int \dots\right) \right\} \end{aligned}$$

Diskussion des 1 Summanden:

Der Verlauf ist in Abb.5.20 dargestellt, wobei  $a(b)$  die Ausdehnung der Störung ist:

Damit der Summand nicht verschwindet, muß folgendes gelten:

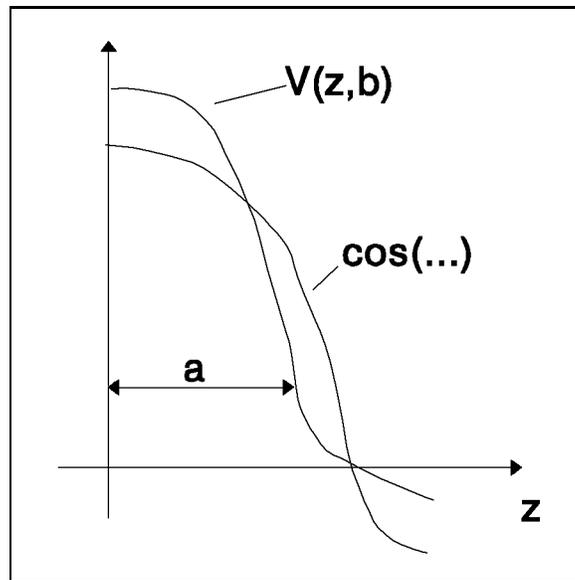


Abbildung 5.20: Massey-Kriterium

$$\int^{z=a} dz \frac{E_\sigma - E_\pi}{\hbar v} \approx 1$$

$$\frac{\Delta E a}{\hbar v} \approx 1 \text{ MASSEY-Kriterium}$$

Für  $H^+ + H \rightarrow H^+ + H^*(2p)$  ist  $a$  ungefähr 1 a.u.

$P_{2p}$  hat nach dem Obengesagten bei  $b \approx a$  ein Maximum. Der Verlauf ist in Abb.5.21 zu sehen:

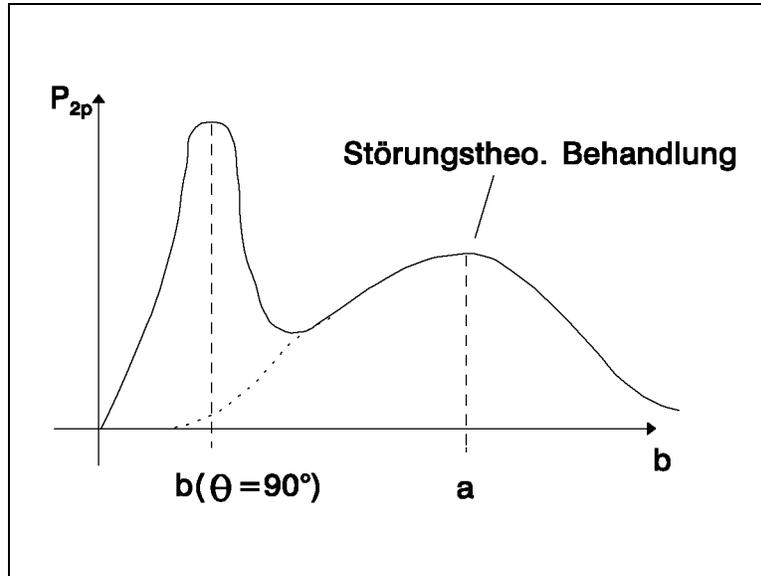


Abbildung 5.21: Verlauf der Anregungswahrscheinlichkeit

**Bemerkung:**

Für kompliziertere Systeme z.B.  $Ne^+ + Ne$  gilt Folgendes:

Die Behandlungen können ggf. auf kompliziertere Stoßsysteme übertragen werden.  
speziell: K-Schalen-Anregung für  $Ne^+ + Ne$ :

**Mechanismus für K-Schalen-Anregung:**

Ein  $1s$ -Elektron kann über  $2p\sigma_u \rightarrow 2p\pi_u$  promovieren, wenn das  $2p\pi_u$  MO nicht vollständig besetzt ist.

**Messung der K-Schalen-Anregung:**

Die Messung kann über eine Augerelektronenemission oder über eine Röntgenemission (siehe Abb.5.22) erfolgen.

Vergleich mit  $H_2^+$ :

Die K-Schalen-Elektronen sehen schon das praktisch unabgeschirmte Coulombfeld des  $Ne_2^+$ . Die Situation ist daher dieselbe wie bei  $H_2^+$ , aber die Bindungsenergien der MO's sind stärker. Die Anregungswahrscheinlichkeit sieht daher qualitativ wie bei  $H_2^+$  aus.

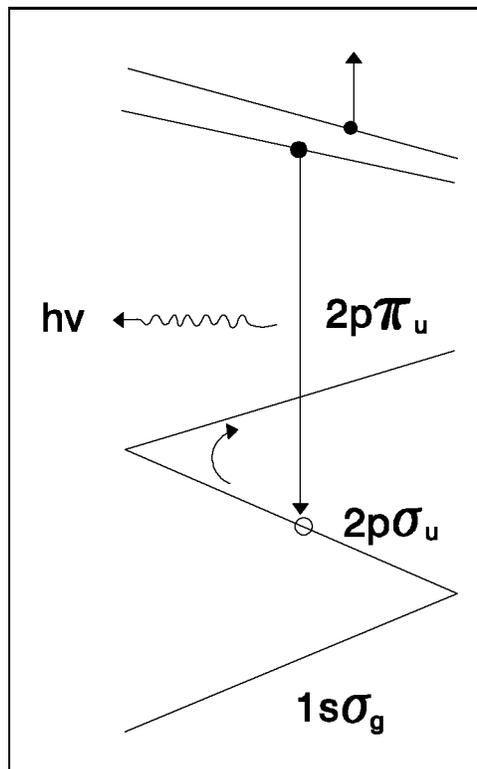


Abbildung 5.22: Augerelektronen- und Röntgenemission bei K-Schalen-Anregung



# Kapitel 6

## Elektronen–Emission bei Ionen–Festkörper–Stößen

### 6.1 Einleitung

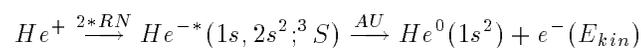
**Bisher:** ISS (Energieverlust der gestreuten Ionen)

**jetzt:** Aufgrund der WW der Ionen mit der Oberfläche des Festkörpers treten Ladungsaustauschprozesse auf. Daher tritt eine Neutralisation der Ionen vor der Oberfläche auf. Dieses ist verknüpft mit Elektronen–Emission (siehe z.B. Abb.6.1):

Im allgemeinen ist das qm. System Ion-OF nicht im Gleichgewicht. Daher gibt es Austauschprozesse, welche eine Elektronen–Emission zur Folge haben. Die Beiträge zur Emission sind über  $R(t)$  zu mitteln.

In Abb.6.1 sind 2 mögliche Prozesse skizziert, ein weiterer Prozeß ist in Bild 6.2 dargestellt:

1. Auger Neutralisation (AN) (Auger Capture (AC)):
  - 2 Elektronen der OF sind beteiligt.
  - Das 1. Elektron füllt die Leerstelle an Ion auf.
  - Das 2. Elektron übernimmt die Überschussenergie. Die Emission ist möglich, wenn die Überschussenergie größer als die Austrittsarbeit ist.
2. Resonanter Transfer (RT) und Auger Deexcitation (AD) (Penning-Ionisation):
  - Resonanter Transfer eines Elektrons von der OF zu einem angeregten Niveau des Projektils.
  - Auger Abregung (AD):
    - Das 1. Elektron füllt die Leerstelle im Projektil.
    - Das 2. Elektron (Valenzelektron) übernimmt die Überschussenergie und emittiert ggf.
3. 2\*RT gefolgt von einem inneratomaren Auger–Prozeß (Auto–Detachment AU):



**Kinetische Emission gegenüber potentieller Emission:**

**Def.:** Kinetische Emission von Elektronen (KE):

Elektronen werden aufgrund der kinetischen Energie des Projektils emittiert. Anschaulich:

- Das bewegte Projektil ist eine zeitabhängige Störung  $V(t)$ .
- Diese Störung kann Elektronen über das Vakuum-Niveau anheben, weil die Fourierentwicklung von  $V(t)$  Komponenten  $\hbar\omega_n$  besitzt, mit  $\hbar\omega_n > \Phi$ .
- $V(t)$  wächst mit zunehmender kinetischer Energie an. Kinetische Emission tritt ab Energien von 200eV auf.

**Komplikation:** Das Projektil kann für  $E > 200eV$  unter die OF eindringen. Daher wird die Interpretation kompliziert.

**Def.:** Potentielle Emission von Elektronen (PE):

Form und Ausbeute der  $e^-$ -Emission ist unabhängig von der kinetischen Energie. Die kinetische Energie ist nur notwendig, um das Projektil vor die Oberfläche zu bringen.

## 6.2 Experimenteller Aufbau

Anspruch:

- (1) nur PE soll auftreten,
- (2) keine Eindring-Effekte,
- (3) Austrittsarbeit der OF muß variierbar sein, um die Ausbeute der Prozesse zu verändern.

zu (1): Praktisch ist es schwierig Projektile mit  $E < 20eV$  in hinreichender Zahl zu produzieren. In vernünftiger Näherung spielt aber nur die senkrechte Komponente auf der OF  $E_{\perp}$  eine Rolle, denn die Ablenkung  $R(t)$  wird durch  $E_{\perp}$  geliefert:

$$E_{\perp} = E_{kin} \cdot \sin^2 \psi \ll 1eV,$$

wobei  $\psi$  der Einfallswinkel ist.

$$(1keV; \psi \approx 5^\circ) \Rightarrow E_{\perp} < 1eV$$

zu (3): Änderung der Austrittsarbeit:

Ein Angebot von Fremdatomen ändert die OF-Barriere.

Speziell: Angebot von Alkaliatomen (siehe Abb.6.3):

1 ML: Sättigung der Bedeckung bei Raumtemperatur.

zu (2): Wegen Stößen mit Adatomen muß  $E_{kin}$  so klein wie möglich sein. Im Folgenden ist  $E_{kin} = 50 \dots 100eV$ .

**Ionenstrahl:**

- Plasma-Ionenquelle,
- Massenanalyse: Wienfilter,
- Transport der Ionen bei hoher Energie  $\approx 1keV$ , dann Abbremsung auf 50eV,
- am Kristall: monoenergetischer, massenanalysierter Strahl mit  $5^\circ$  Einfallswinkel.

**Energieanalyse der Elektronen:**

Halbkugelanalytator mit dem Radius  $BR = 10\text{cm}$ .

$$\frac{\Delta E}{E_0} \simeq \frac{2 \cdot \text{Schlitzbreite}}{\text{Dispersive Länge}}$$

Dispersive Länge: hier Bahnradius  $BR$ .

$$\frac{\Delta E}{E_0} \approx \frac{2B}{BR}$$

$\Delta E \approx 0.2\text{eV}$  (konstant für die zu analysierenden Elektronen).

**Betrieb bei konstanter Passenergie  $E_0 = 20\text{eV}$**

**Trick:** Der Einsatz der Elektronenspektren bei W(110) soll bei 5.2eV auftreten. Dann liefert die Einsatzkante der Spektren die Austrittsarbeit. Die Begründung wird im nächsten Abschnitt gegeben.

**Austrittsarbeitseinstellung mit dem HKA:**

Zwischen der Oberfläche und dem Analysator wird ein Potential  $\Delta U$  gelegt, dann ergibt sich das in Abb.6.4 dargestellte Potentialdiagramm:

Im Folgenden sei  $\Phi_S$  die Austrittsarbeit der OF,  $\Phi_A$  die Austrittsarbeit des Analysators,  $E'$  die kinetische Energie an der OF und  $E^*$  die Anregungsenergie. Dann ergibt sich bei AD für die kinetische Energie am Analysator  $E_{kin}$  das Folgende (siehe Potentialdiagramm):

$$E' = E^* - \Phi_S$$

$$\begin{aligned} E_{kin} &= E' + \Phi_S - \Phi_A + \Delta U \\ &= (E^* - \Phi_S) + (\Phi_S - \Phi_A) + \Delta U \end{aligned}$$

wähle  $\Delta U = \Phi_A$

$$\Rightarrow E_{kin} = E^* \text{ für alle } \Phi_S$$

Kleinstmögliche kinetische Energie (Einsatzkante der Spektren)  $E_{kin}^{min}$ :

$$E' = 0 \Rightarrow E_{kin}^{min} = \Phi_S$$

Damit entspricht der Einsatz der Spektren gerade der Austrittsarbeit.

**Kristallpräparation/OF-Kontrolle:**

1. W(110) reinigen:

$C$  wird zu  $CO_x$  unter einem Sauerstoffangebot oxidiert. Das  $CO_x$  wird durch Heizen desorbiert. Das verbliebene  $O_x$  wird ebenfalls durch Heizen desorbiert.

2. Adsorption von Alkaliatomen:

Dispenser: Eine alkalihaltige Verbindung spaltet bei Stromfuß eine definierte Menge Alkaliatome ab. (UHV-tauglich).

3. Kontrolle des OF-Zustandes:

- Verlauf der Austrittsarbeit,
- AES  $\Rightarrow$  chem. Zusammensetzung,
- LEED: geometrische Struktur. Bei Alkalies erfolgt normalerweise ein amorphes Wachstum.

### 6.3 Ergebnisse:

speziell:  $N^+(50\text{eV}, 5^\circ) \longrightarrow Cs(\Theta)/W(110)$

Gemessen werden Elektronen-Energie-Spektren (EES) als Funktion der Bedeckung  $\Theta_{Cs}$ .

#### Energiezustände des Projektils:

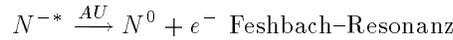
$N^+(1s^2 2s^2 2p^2; ^3P; ^1D; ^1S)$   $^3P$  ist der Grundzustand (Hund'sche Regel)

$N^*(1s^2 2s^2 2p^2 3s; ^2, ^4P)$

$N^0(1s^2 2s^2 2p^3; ^4S; ^2P; ^2D)$   $^4S$  ist der Grundzustand (allein möglich, wenn  $\Phi > 3.5\text{eV}$ )

#### Elektronenaustausch als Funktion der Austrittsarbeit:

- großes  $\Phi > 3.5\text{eV}$ : AN unter Beteiligung von 2 OF-Elektronen. Gebildet wird  $N^0(^4S; ^2D; ^2P)$
- $\Phi < 3.5\text{eV}$ : RN in  $3sN$ -Niveau mit  $N^*(\dots 2p^2 3s)$  mit folgender AD. AD von  $N^*$  liefert Elektronen unter Bildung von  $N^0$ .
- $\Phi < 2\text{eV}$ :  $2^*RN$  in  $3sN$ -Orbital liefert  $N^{-*}(\dots 2p^2 3s^2)$ . Dieses ist ein temporäres negatives Ion mit einer Lebensdauer von  $\approx 10^{-13}\text{s}$ .



### 6.4 Theoretische Behandlung der Elektronenemission bei Oberflächenstößen

1. Bewegung des Ions auf klassischer Bahn:  $\vec{R}(t)$   
Vorgabe eines Potentials, welches die WW des Projektils mit der OF beschreibt.  
Einschränkungen:
  - Das Potential ist für alle Streuprodukte gleich (unabhängig vom Ladungszustand).
  - Es werden glatte Oberflächen angenommen.

2. Die elektronische Bewegung wird quantenmechanisch beschrieben.

$$\vec{R}(t) : H_e \psi_e(\vec{r}_i; \vec{R}(t)) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_e(\dots)$$

$$\psi_e(t) = \underbrace{\sum_k a_k \varphi_k(\vec{k}, \epsilon_k)}_{\text{Elektronen im FK}} + \underbrace{\sum_n c_n \psi_n(\vec{r}_i; \vec{R}(t))}_{\text{Elektronen am Projektil}}$$

$\varphi_k$ : FK-Zustände.

Einsetzen für  $\psi_e$  liefert:

$$i\hbar \dot{a}_k = \sum_{k'} \langle k | H_e | k' \rangle \cdot \exp\left(\int^t dt' (E_k - E_{k'})\right) + \sum_n \langle k | H_e | n \rangle \cdot \exp(\dots)$$

Analog:

$$i\hbar \dot{c}_n(t) = \dots$$

Die Behandlung der  $\dot{a}$  bzw.  $\dot{c}$  Gleichungen ist praktisch nicht durchführbar !

**Behandlung der OF-Projektil-WW mit Ratengleichungen:**

- Zustände  $i$  des Projektils, zwischen denen Übergänge stattfinden,
- wird beschrieben durch die Besetzung  $N_i(z(t))$  (zeitabhängig).
- Für die Änderung der Besetzung mit der Zeit ergibt sich eine Ratengleichung für  $i \leftrightarrow k$ :

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = \sum_k \{-N_i(z(t))G_{ik} + N_k(z(t))G_{ki}\}$$

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = v(z) \frac{dN(z)}{dz}$$

$i = 1, 2, \dots, n$  Zahl der beteiligten Zustände.

$N_k$ : Besetzung der relevanten Zustände  $k$  zum betrachteten Zeitpunkt.

$G_{ik}$ : Übergangswahrscheinlichkeit (Fermi's Goldene Regel)

Die Lösung liefert  $N_i(z(t \rightarrow \infty))$ ,  $i = 1, \dots, n$ .

**Berechnung der Spektren der emittierten Elektronen:**

Betrachte  $|i\rangle, |k\rangle$ : Der Potentialverlauf mit dem Übergang ist in Abbildung 6.5 zu sehen:

$E_i, E_k$  sind die Energien der Zustände  $|i\rangle, |k\rangle$ .

Der Übergang ändert die momentane Geschwindigkeit des Projektils nicht (B.O.N.).

Daher ist die Energie  $\epsilon$ , die auf die Elektronen übertragen wird, durch folgende Beziehung gegeben:  $\epsilon = E_i - E_k$

Die Energie  $\epsilon$  zu jedem Übergang  $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$  (in der Umgebung von  $z_{ik}$ ) wird wie oben beschrieben geliefert.

Für den Übergang im Intervall  $dz$  um  $z_{ik}(\epsilon)$  herum gilt:

1. Für die Elektronenverteilung als Funktion von  $z$  gilt:

$$\frac{dP(z)}{dz} = G_{ik}(z) \frac{N_i(z)}{v(z)} \Big|_{z=z_{ik}}$$

2. Als Funktion der Energie ergibt sich:

$$\frac{dP}{d\epsilon} = \frac{dP(\epsilon dz)}{dz d\epsilon} = \frac{G_{ik}(z) N_i(z)}{v(z) d\epsilon/dz}$$

3. Aufsummieren aller Beiträge zu  $\epsilon$ , von verschiedenen  $z_{ik}$ -Werten:

$$\frac{dP}{d\epsilon} = \sum_{z_{ik}} \frac{G_{ik}(z) N_i(z)}{v(z) d\epsilon/dz} \Big|_{z_{ik}}$$

4. Beiträge von  $i$  nach allen  $k$ , die zur Abnahme von  $N_i(z)$  führen:

$$\frac{dP}{d\epsilon} = \sum_k \sum_{z_{ik}} \dots$$

5. Für gegebene  $z$ -Werte alle Beiträge zu  $dP/d\epsilon$  aufsummieren, die von allen Zuständen herrühren:

$$P(\epsilon) = \frac{dP}{d\epsilon} = \sum_{i,k} \sum_{z_{ik}} \frac{G_{ik}(z) N_i(z)}{v(z) d\epsilon/dz} \Big|_{z_{ik}}$$

**Diskussion:**

1. Löse Ratengleichung für  $N_i(z)$ .
2. Betrachte die Energie der beim Übergang  $i \rightarrow k$  emittierten Elektronen.
3. Summiere alle Beiträge aus verschiedenen Austausch-Prozessen auf, welche zur selben Energie  $\epsilon$  führen.

**6.5 Exponentieller Zerfall angeregter Zustände**

Übergang von Zustand  $|s\rangle$  in dichtzusammenliegende Zustände  $|k\rangle$  aufgrund eines Störpotentials.

**Erwartung:**  $P_s(t)$ : Besetzung von  $|s\rangle$  zur Zeit  $t$ .

$$\frac{dP_s}{dt} = -\omega P_s \Rightarrow P_s = P_0 \exp(-\omega t)$$

**Frage:** Wie erhält man die Ratengleichung aus der zeitabhängigen SGL ?

**Ergebnis:** Die Ratengleichung wird erhalten, wenn man die Übergänge  $|k\rangle \rightarrow |k'\rangle$  vernachlässigt.

$$\psi_e(t) = a_s(t)|s\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_s t\right) + \sum_k a_k|k\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_k t\right)$$

Einsetzen in die SGL liefert die  $\dot{a}$ -Gleichungen:

$$\begin{aligned} \Rightarrow i\hbar \dot{a}_k(t) &= \langle k|V|s\rangle \exp(i\omega_{ks}t) a_s(t) \quad \text{mit } \omega_{ks} = \frac{E_k - E_s}{\hbar} \\ \Rightarrow i\hbar \dot{a}_s(t) &= \langle s|V|k\rangle \exp(i\omega_{ks}t) + \langle s|V|s\rangle a_s(t) \end{aligned}$$

(speziell für  $V = konst$  ist  $\omega_{ks}$  für alle  $t$  konstant.)

Einsetzen für  $a_k$ :

$$a_k = -\frac{i}{\hbar} \langle k|V|s\rangle \int_0^t dt' a_s(t') \exp(i\omega_{ks}t')$$

Einsetzen in die DGL für  $a_s$  liefert:

$$\frac{da_s}{dt} = \left(-\frac{\omega}{2} - \frac{i}{\hbar}\right) V_{ss} a_s(t)$$

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ks}|^2 \varrho(E_k)$$

$$P_s(t) = |a_s(t)|^2$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_s}{dt} &= \frac{d}{dt} \{a_s(t) a_s^*(t)\} \\ &= a_s^*(t) \frac{d}{dt} a_s + a_s \frac{d}{dt} a_s^* \\ &= -\omega \cdot |a_s|^2 \\ &= -\omega \cdot P_s(t) \end{aligned}$$

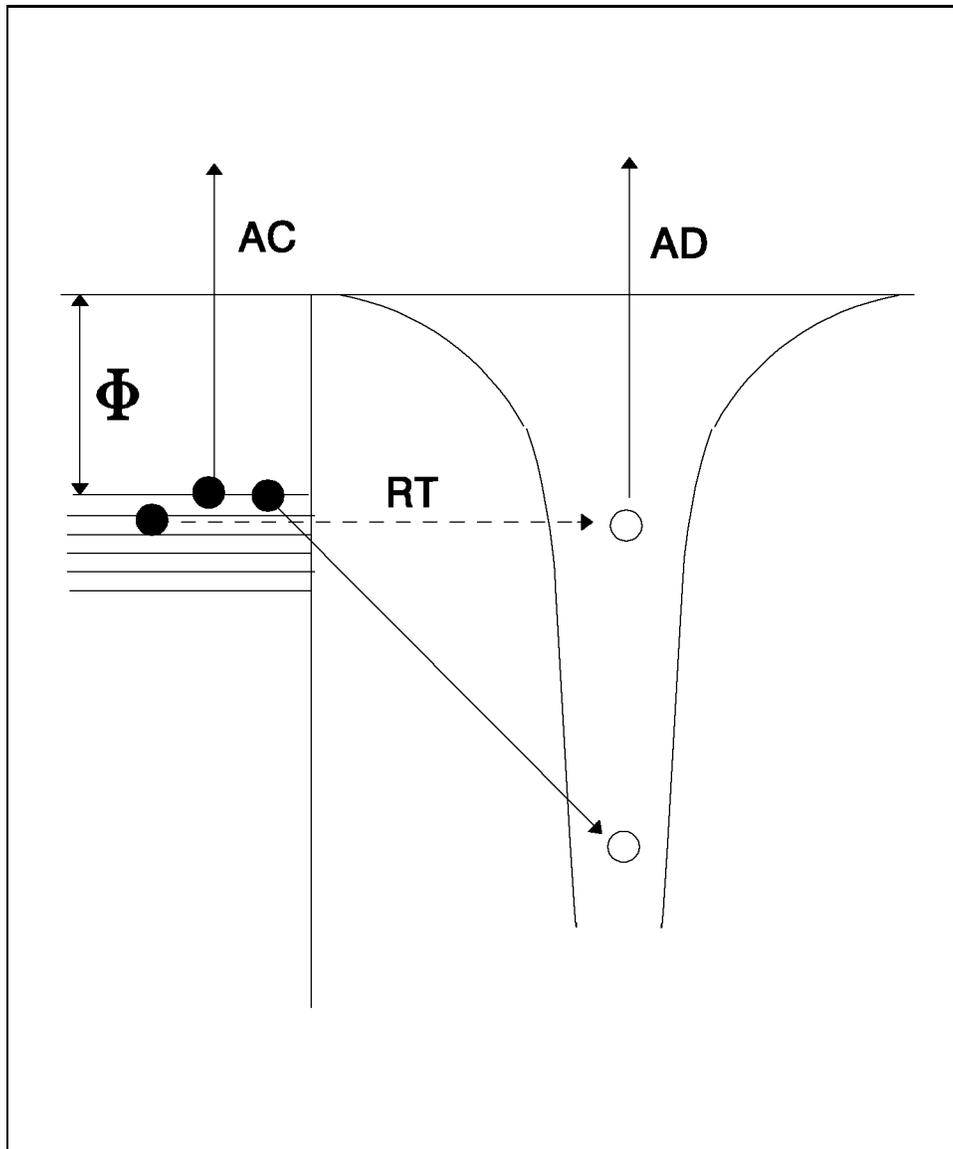


Abbildung 6.1: Auger Capture und Auger Deexcitation

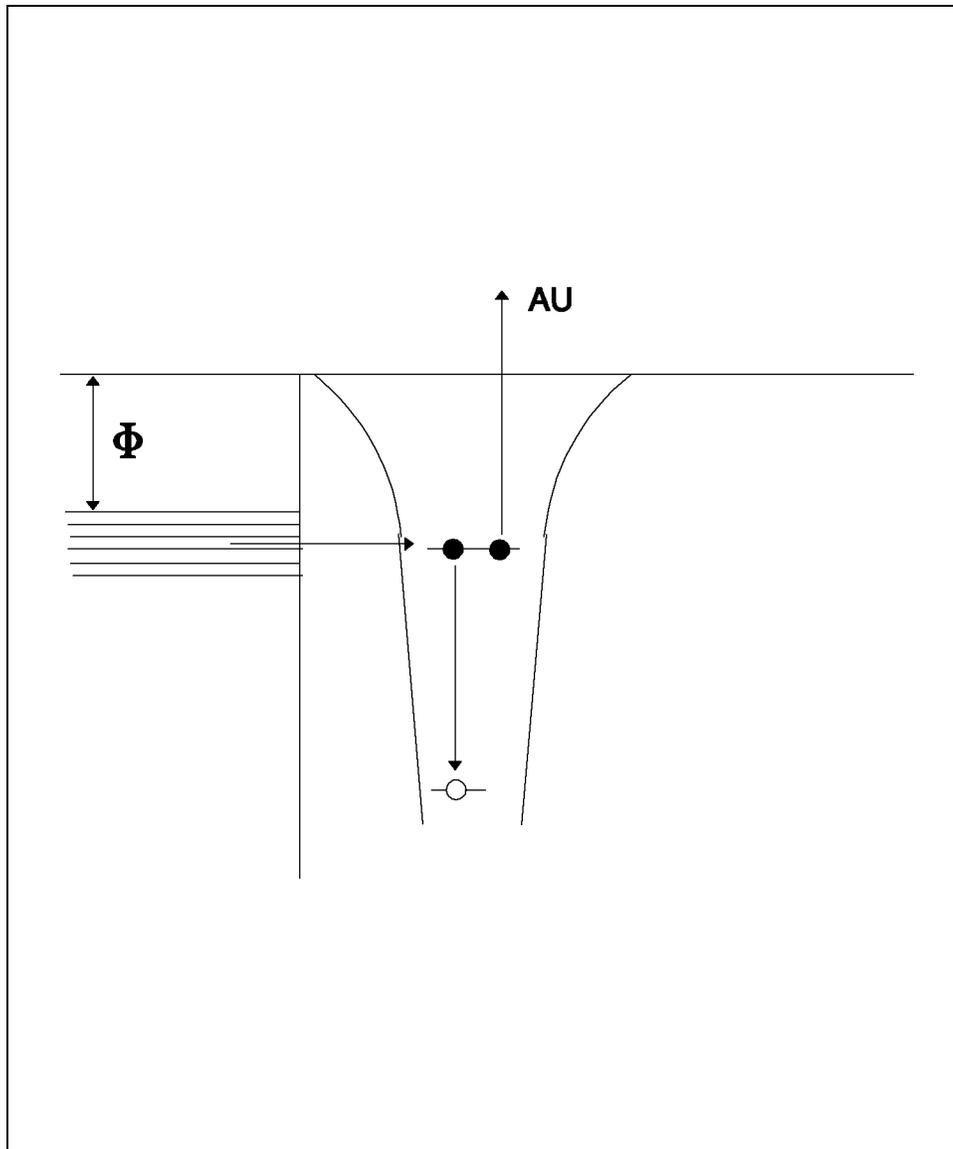


Abbildung 6.2: Autodetachment (AU)

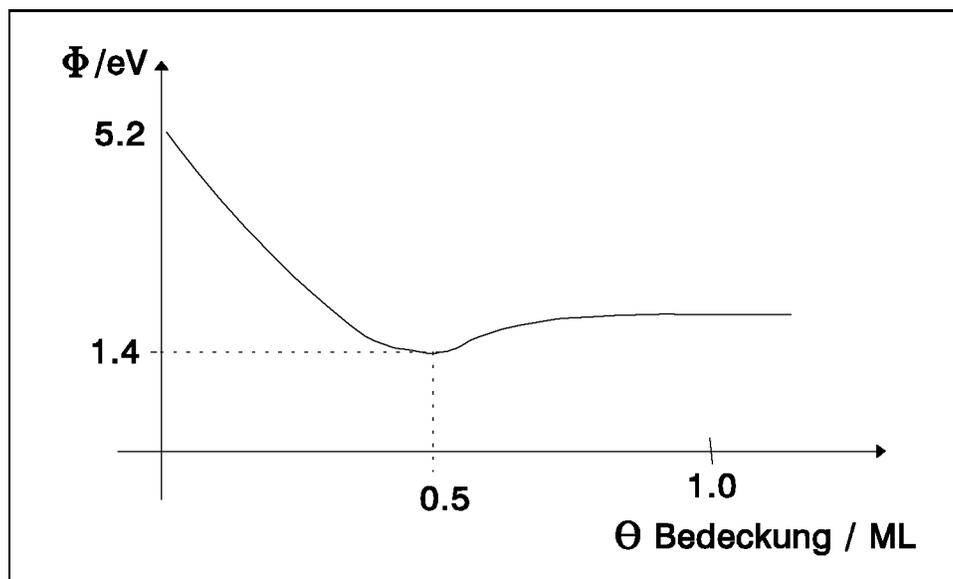


Abbildung 6.3: Verlauf der Austrittsarbeit

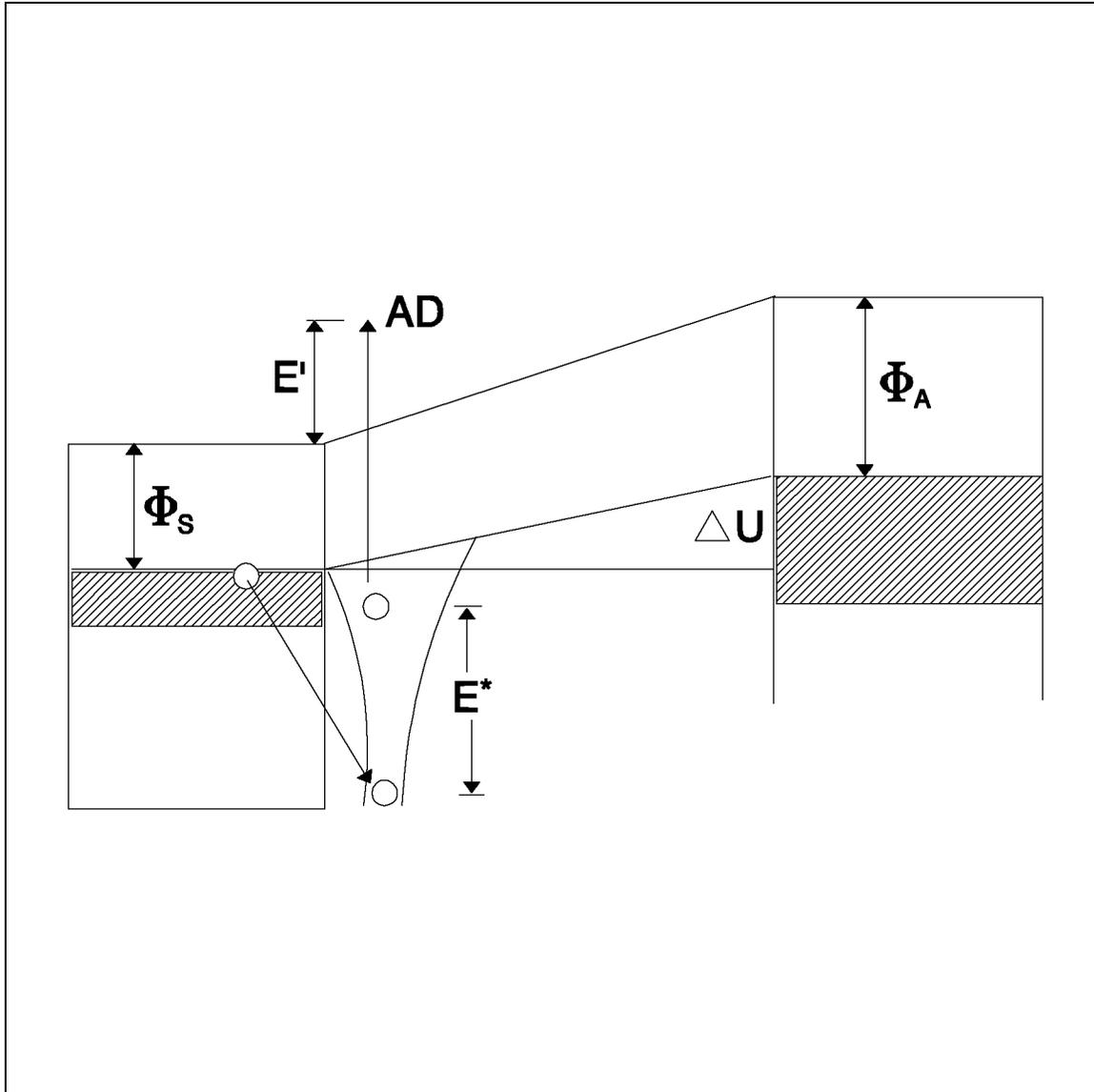


Abbildung 6.4: Potentialverlauf zwischen OF und Analysator

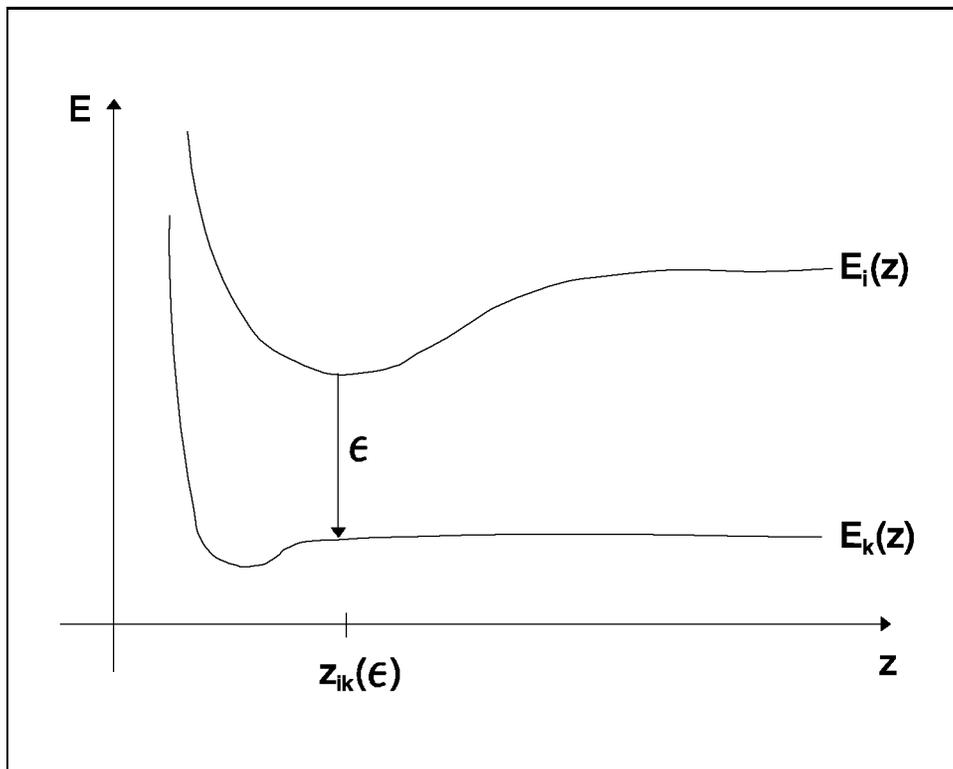


Abbildung 6.5: Potentialverlauf als Funktion des Abstandes zur OF

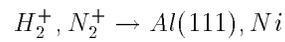


# Kapitel 7

## Inelastische Stöße von Molekülen (Molekülionen) mit Oberflächen

*Dissertation B. Willerding; W. Heiland: Interaction of Charged Particles with Solids and Surfaces (Plenum 1991)*

### 7.1 Dynamik des Stoßprozesses



#### 1. Schritt:

1. Neutralisation des Projektils (siehe Atomion).
2. Resonanter Einfang eines Elektrons der OF in angeregte Molekülzustände.  
Neu: RT kann auch in einen repulsiven Zustand des Moleküls führen. Es folgt die Dissoziation des Moleküls.

#### 2. Schritt:

Dissoziation gebundener neutraler Molekülzustände durch Anregung weiterer Freiheitsgrade (Vib/Rot-Anregung). Aus Kapitel 4 (ISS) folgt für den Energieverlust:

$$\Delta E = E_0[1 - \dots]$$

$$\Delta E = E_0 - F(M_T, M_P, \Theta)$$

Wenn  $\Delta E$  größer als die Dissoziationsenergie  $E_D$  ist, kann Dissoziation auftreten. Daher ist die Dissoziation im Schritt 2 wichtig für  $E_0 > 1 \text{ keV}$ .

### 7.2 Dissoziative Neutralisation vor der Oberfläche

Ionisierungsenergie bei verschiedenen Kernabständen ( Ionzustand als Vakuumniveau ). Weiterhin ist das FC-Prinzip zu beachten (senkrechter Übergang).

Aus einem Potentialdiagramm erkennt man, das eine Neutralisation nur in Molekül-Zustände unterhalb der Fermi-Energie möglich ist. Für  $H_2$  ist für  $\Phi \simeq 5eV$  nur der Einfang in  $X^1\Sigma_g^+$  und  $b^3\Sigma_u^+$  möglich.

**Diskussion:**

$X^1\Sigma_g^+$ : Besetzung durch AN. Es werden nur gebundene Zustände besetzt. AN hat Elektronen-Emission zur Folge.

$b^3\Sigma_u^+$ : Resonanter Einfang eines OF-Elektrons in  $b^3\Sigma_u^+$ . Dieser Zustand ist repulsiv, daher kommt es zur Dissoziation des Moleküls. Dabei geht die Überschußenergie von ca. 4eV in die Relativbewegung der H-Atome.

Für kleine Austrittsarbeiten ( $\Phi < 3eV$ ) gilt Folgendes:

Es können auch Zustände  $H_2^*c^3\Pi_g$  besetzt werden (RT). Dieses hat eine Auger Abregung (AD) mit Elektronen-Emission zur Folge.

## 7.3 Experimentelle Untersuchung

**Indirekter Nachweis** durch Folgeprozesse:

Elektronen-Emission. Die Interpretation der Spektren ist nur einfach, wenn bei der Neutralisation gebundene Zustände gebildet werden.

**Direkter Nachweis:**

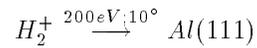
Es sind neutrale Fragmente nachzuweisen (z.B.  $H^0$ -Atome). Daher ist eine Flugzeitanalyse der gestreuten neutralen Elemente notwendig.

Der direkte Nachweis besitzt aber auch Probleme: Er liefert keine Informationen über den Soßablauf, was bei einer Untersuchung mittels Elektronen-Emission möglich ist.

### 7.3.1 Experimenteller Aufbau

- Ionenstrahlerzeugung:
  - Plasma-Ionenquelle
  - Absaug- und Fokussierungsoptik
  - Arbeitsbereich:  $100eV \dots 20keV$
- TOF-Prinzip: Am Kristall trifft ein kurzer Ionenimpuls auf. Aufgrund der verschiedenen Geschwindigkeiten wird der Impuls nach einer Flugstrecke aufgespaltet.
- Nachweis: Kinetische Emission von Elektronen aus einem SEV mit Kanalplatten-Vervielfachern. Damit KE auftritt, muß  $E_0$  größer als 200eV sein. Für 200eV ist die Nachweiswahrscheinlichkeit  $\gamma \approx 10^{-3}$ .
- Die Trennung von geladenen und neutralen Teilchen erfolgt durch eine Beschleunigungsstrecke.
- Das TOF-Spektrometer besitzt eine 1200mm lange Flugstrecke. Es trennt die zur gleichen Zeit ( $\Delta t = 10ns$ ) am Kristall loslaufenden Teilchen unterschiedlicher Geschwindigkeiten.

## 7.4 Messungen und Interpretationen



Erwartung für die saubere OF:

1. AN in  $H_2^+ X^1\Sigma_g^+$  (liefert neutrales Molekül);
2. RT mit Bildung von  $H_2^* b^3\Sigma_u^+$  (Dissoziation mit Bildung von atomarem H)

Ergebnis:

1. Signal von  $H_2^0$ :
  - schmale Struktur
  - Peak-Position: Formel für die Interpretation von ISS
2. Signal von H-Atomen:
 

Energieverteilung der Fragmente (siehe Abb.7.1)

Mit  $\frac{1}{2}v_R^2 = E_D$  gilt:

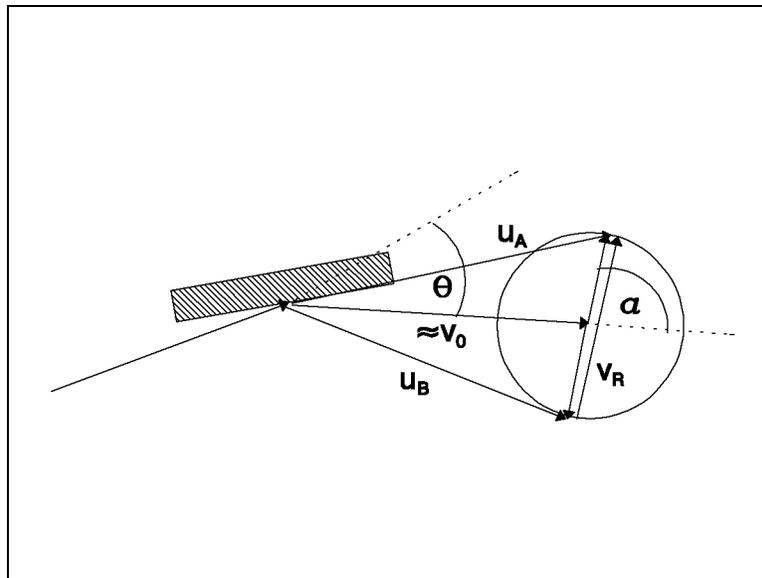
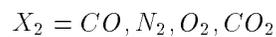
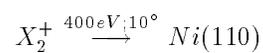


Abbildung 7.1: Energieverteilung nach der Dissoziation

$$E_{\min}^{\max} = \frac{1}{2}E_0 + \frac{1}{2}E_D \pm \sqrt{E_0 E_D} \cdot \cos \alpha$$



Die Messungen liefern:

- (wenig) negative Ionen ( $O_2^-$ ;  $O^-$ ;  $C^-$ );  
Aber es gibt keine  $N_2^-$ -Zustände, weil diese instabil sind (Shape-Resonanz) und nach  $\approx 10^{-14}s$  zerfallen.
- $N_2^+$ ,  $CO_2^+$ : Einfang erfolgt nur in Zustände, bei denen die Elektronenkonfiguration des Rumpfes nicht geändert wird.  
( $X^1\Sigma_g^+$ ;  $B^2\Pi_g$ ;  $a^1\Pi_g$ ;  $E^3\Sigma_g^+$ )  
Diese Zustände sind alle gebunden.

### Vergleich TOF-Messung Elektronenspektren:

- Sauberer Kristall ( $\Phi \sim 5eV$ )  
Es gibt folgende Einfangprozesse:
  1. AN mit Bildung von  $N_2 X^1\Sigma_g^+$  (Elektronen-Emission),
  2. RT mit Bildung von  $B, a \quad ^3,^1\Pi_g$   
anschließend: Augerabregung (AD) verbunden mit Elektronen-Emission.
- kleine Austrittsarbeit ( $\Phi < 3eV$ )
  1. RT in  $E^3\Sigma_g^+$  gefolgt von AD, z.B. in  $X^1\Sigma_g^+$ , was Elektronen-Emission mit ca. 10eV zur Folge hat.
  2. RT eines weiteren OF-Elektrons an  $E^3\Sigma_g^+$  liefert  $N_2^{-*}(E^3\Sigma_g^+ + 3s\sigma_g) = N_2^{-*}(^2\Sigma_g^+)$ . Als Folgeprozess tritt Autodetachment (AU) in  $X^1\Sigma_g^+$  mit Elektronen-Emission auf.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Photoemission von Atomen . . . . .	6
1.2	Photoemission von Oberflächen . . . . .	7
1.3	Geometrie der Versuchsanordnung . . . . .	8
1.4	Ausbeute . . . . .	9
2.1	Atom mit zwei Elektronen . . . . .	12
2.2	Aufspaltung eines 2-Elektronen Atoms . . . . .	13
2.3	Zentralfeld-Potential . . . . .	15
2.4	W-Dichte für das $3d$ - und $4s$ -Orbital . . . . .	19
2.5	Energieschema von Alkaliatomen . . . . .	20
2.6	Fermikugel . . . . .	22
2.7	Potential im Thomas-Fermi-Modell . . . . .	23
2.8	Molekülaufbau . . . . .	24
2.9	Koordinaten des Moleküls . . . . .	25
2.10	Vermiedene Kreuzung . . . . .	28
2.11	Potential des elektron. Anteils beim Molekül . . . . .	29
2.12	Symmetrie-Eigenschaften zweiatomiger Moleküle . . . . .	30
2.13	Aufbau eines zweiatomigen Moleküls . . . . .	33
2.14	Energieaufspaltung der MO's . . . . .	36
2.15	Überlappung der Orbitale . . . . .	37
2.16	Energieaufspaltung der MO's . . . . .	41
3.1	geometrische Anordnung des Moleküls . . . . .	44
3.2	Franck-Condon-Prinzip . . . . .	45
3.3	Vektormodell . . . . .	46
4.1	IIES . . . . .	50
4.2	MIES . . . . .	51

4.3	MIES-Quelle . . . . .	52
4.4	Flugzeitanalyse . . . . .	53
4.5	Optisches Pumpen . . . . .	54
4.6	Auger Deexcitation . . . . .	55
4.7	Verschiedene AD-Prozesse . . . . .	56
4.8	Auger Neutralisation (AN) . . . . .	57
4.9	Autodetachment . . . . .	58
5.1	Streuexperiment . . . . .	60
5.2	Geometrie des klassischen Streuexperimentes . . . . .	63
5.3	Atom-Atom Streuungspotential . . . . .	65
5.4	Verlauf der Ablenkfunktion und des Streuquerschnittes . . . . .	69
5.5	Geometrie bei der Kleinwinkel-Näherung . . . . .	70
5.6	Effektives Streupotential . . . . .	70
5.7	Geometrie eines Streuexperimentes . . . . .	71
5.8	Stationäre Phasen . . . . .	79
5.9	Methode zur Bestimmung der $\Phi_p m$ . . . . .	80
5.10	Methode der stationären Phase . . . . .	81
5.11	Ion-Scattering-Spectroscopy . . . . .	82
5.12	experimenteller Aufbau eines ISS-Versuches . . . . .	84
5.13	Auger Neutralisation bei ISS . . . . .	85
5.14	Energieschema bei Alkali-Ionen (ISS) . . . . .	86
5.15	Koordinaten bei inelastischer Streuung . . . . .	88
5.16	Geometrie bei inelastischer Streuung . . . . .	90
5.17	Verlauf der Übergangswahrscheinlichkeit als Funktion der Geschwindigkeit . . . . .	93
5.18	Korrelationsdiagramm für $H^+ + H$ . . . . .	94
5.19	Verlauf der Ladungsaustauschwahrscheinlichkeit . . . . .	95
5.20	Massey-Kriterium . . . . .	97
5.21	Verlauf der Anregungswahrscheinlichkeit . . . . .	98
5.22	Augerelektronen- und Röntgenemission bei K-Schalen-Anregung . . . . .	99
6.1	Auger Capture und Auger Deexcitation . . . . .	107
6.2	Autodetachment (AU) . . . . .	108
6.3	Verlauf der Austrittsarbeit . . . . .	109
6.4	Potentialverlauf zwischen OF und Analysator . . . . .	110
6.5	Potentialverlauf als Funktion des Abstandes zur OF . . . . .	111

7.1 Energieverteilung nach der Dissoziation . . . . . 115