

Advanced Topics

Gerhard Franz

5. Oktober 2024

Vorwort

Durch die Neukonzeption des Master-Studienganges *Mikro- und Nanotechnik* zum Sommersemester 2013 hat die Vorlesung *Advanced Topics* eine grundlegende Änderung erfahren.

Sie beschränkt sich jetzt auf die zur Beschreibung der chemischen Bindung notwendigen Sachverhalte der Quantenmechanik in den ersten zwei Kapiteln, um dann die chemische Bindung mit wechselwirkungsfreien Elektronen zu behandeln.

Zusätzlich wurde ein Abschnitt über die Störungsrechnungen 1. und 2. Ordnung im Rahmen des HMO-Modells aufgenommen und ein Kapitel über die Methode von HARTREE und FOCK zur Berechnung von Eigenwerten der Energie größerer Moleküle. Überlegung dahinter war die Simulation von Benzol und einigen Derivaten wie Toluol, Anilin und Nitrobenzol mit HMO und mit Gaussian, mit dem *ab-initio*-Rechnungen durchgeführt werden sollen, also voraussetzungslos, nur mit NEWTONscher Mechanik und der Elektrodynamik ausgerüstet.

Die Nomenklatur ist da leider nicht sehr einheitlich. Ich baue auf dem HEILBRONNER/BOCK auf und dem MURRELL/KETTLE/TEDDER, die sich dort vorbildhaft verdient gemacht haben.

Der letzte Teil schließlich gehört speziellen Kapiteln aus der Festkörperphysik. Eine wichtige Fragestellung ist die Entstehung des Bandgaps. Wenn Sie sich das im Buch von CHARLES KITTEL ansehen, stellen Sie fest, daß die genaue Herleitung fast über ein ganzes Kapitel geht. Das muß also abgekürzt werden dadurch, daß auf bereits Bekanntes zurückgegriffen wird, das, was in der Naturwissenschaft unter „Verstehen“ gemeint wird. Das geht ganz gut mit einer Störungsrechnung 2. Ordnung, die ja in I,5 eingeführt wurde.

Außerdem werden die wichtigsten Eigenschaften der BLOCH-Gleichung behandelt und zum Abschluß einige Pseudopotentiale.

Anschließend noch einige Kapitel aus dem Skriptum *Advanced Topics*, da hier etwa einige Bilder enthalten sind, die für Ausflüge in die NMR und ESR sehr nützlich sind.

Inhaltsverzeichnis

1	Wellen	1
1.1	Wellengleichung	1
1.2	Überlagerung von Wellen gleicher Amplitude und Frequenz	4
1.3	Intensität einer propagierenden Welle	5
1.4	Wellengruppen und Gruppengeschwindigkeit	6
1.5	Wellenpaket einer konventionellen Welle	6
1.6	Wellenpaket einer Materiewelle	8
1.6.1	Die δ -Funktion	9
1.6.2	Gruppengeschwindigkeit	10
1.6.3	Kohärente Wellen	11
1.7	Linearität und Superpositionsprinzip	11
1.8	Operationen mit Matrizen	12
2	Spezielle Systeme	15
2.1	Höhere Aromaten	15
2.2	Metall-Metall-Bindungen	16
2.2.1	Phänomenologie	16
2.3	Metall-Cluster mit Metall-Metall-Einfachbindungen	17
2.3.1	Übergangsbereich	17
2.3.2	Verknüpfungen der Cluster	21
2.3.3	Kolumnarstrukturen: Magnussches Salz	22
2.3.3.1	Konfigurationswechselwirkung (CI).	23
2.3.3.2	Bänder	24
2.3.4	Zweidimensionale „Verdünnte“ Metalle	24
2.3.5	Dreidimensionale „Verdünnte“ Metalle	26
2.4	Anorganische Systeme mit Mehrfachbindung	27
2.4.1	Experimentelle Sachverhalte	27
2.4.2	Auswertung und Diskussion	27
2.4.3	Strukturanalyse	29
2.5	Schlußbetrachtung	30
3	Störungsrechnung 1. Ordnung in der HMO-Näherung	33
3.1	Einführung und Begriffe	33

3.2	Isokonjugierte Systeme	37
3.3	Aufgaben und Lösungen	41
4	Störungsrechnung 2. Ordnung in der HMO-Näherung	49
4.1	Gestörte Zustände	49
4.1.1	Näherungslösung	51
4.2	Polarisierbarkeiten	53
4.3	Aufgaben und Lösungen	54
5	Hartree-Fock-Verfahren	55
5.1	Einleitung	55
5.2	Vorgehensweise	55
5.3	Basissätze	57
5.3.1	Slater Type Orbitals (STOs)	57
5.3.2	Gaussian-type orbitals (GTOs)	58
5.3.2.1	Nomenklatur der GTOs am Beispiel des Methans.	62
5.3.3	Nomenklatur der Basis-Sätze nach Pople	63
6	Berechnung von Energiebändern mit Pseudopotentialen	65
6.1	Motivation des nichtlokalen Pseudopotentials	66
6.2	Zellenmethode: Methode von Wigner und Seitz	67
6.3	tight-binding-Methode	68
6.3.1	Wellenfunktion	68
6.3.2	Eigenwerte der Energie	69
6.3.2.1	Eindimensionales Gitter.	69
6.4	OPWs	71
6.4.1	Einführung	71
6.4.1.1	Elektron im Kasten, im Zentralfeld	71
6.4.2	Ableitung	71
6.4.2.1	Wellenfunktion.	71
6.4.2.2	Eigenwerte der Energie.	74
6.5	Pseudo-Potentiale	75
6.5.1	Allgemeine Betrachtung	75
6.5.2	Modellpotentiale	76
6.5.2.1	Potential von ASHCROFT.	76
6.5.2.2	Potential von HEINE und ABARENKOW.	79
7	Reihenentwicklungen	81
7.1	Fouriersynthese	81
7.1.1	Vergleich zur Taylor-Reihe	83
7.2	Kugelfunktionen	83
7.2.1	Legendresche Polynome	83
7.2.1.1	Die erzeugende Funktion.	83
7.2.1.2	P_0 und P_1	85
7.2.1.3	P_0 , P_1 und P_2	85

7.2.1.4	Rekursionsbeziehungen.	86
7.2.1.5	Formel von Rodrigues	87
7.2.2	Zugeordnete Legendresche Kugelfunktionen	87
7.2.3	Zugeordnete Kugelflächenfunktionen	88
7.3	Aufgaben und Lösungen	88
7.3.1	Ableitungen	89
8	Elektromagnetische Masse	93
8.1	Die Feldenergie einer Punktladung	93
8.2	Der Impuls einer bewegten Ladung	94
8.3	Ist alles elektromagnetische Masse?	95
8.4	Das sich beschleunigt bewegte Elektron	96
8.5	Elementarteilchen	99
8.6	Aufgaben und Lösungen	100
9	Dipole	107
9.1	Dipolpotential	107
9.1.1	Approximatives Dipolpotential	108
9.1.2	Das elektrische Feld eines Dipols	110
9.1.3	Zusammenfassung	112
9.2	Multipolentwicklung	112
9.3	Abstrahlung von bewegten Ladungen	114
9.3.1	Intensität des Strahlungsfeldes in großen Entfernungen (Fernfeld)	114
9.3.2	Nahfeld	119
9.3.2.1	Fourier-Komponenten.	120
9.3.3	Strahlungsdämpfungskraft	124
	Literaturverzeichnis	127

1 Wellen

1.1 Wellengleichung

Wir betrachten einen langen Stab mit dem Querschnitt A , der Dichte ρ und dem E-Modul E in x -Richtung (Abb. 1.1). Wenn an der Stelle x eine auslenkende Störung ξ auftritt, die elastischer Natur sein soll, dann hat zur gleichen Zeit an der Stelle $x + dx$ die Störung den Wert $\xi + d\xi$; außerdem ist

$$\xi + d\xi = \xi + \frac{\partial \xi}{\partial x} dx. \quad (1.1)$$

Das Stabelement ist unter dem Einfluß der Kräfte durch Zug

$$\text{Stelle } x : (x, t) : \text{Zug} \quad (1.2)$$

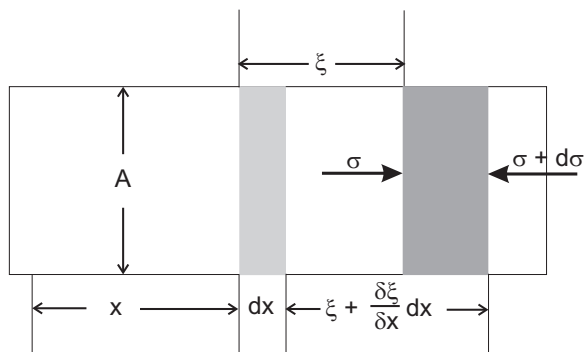


Abb. 1.1. Zur Herleitung und Nomenklatur der Wellengleichung einer longitudinalen Störung in einem sehr langen (quasi eindimensionalen) Stab. δ ist als ∂ zu lesen.

und Druck

$$\text{Stelle } x + dx : \sigma + \partial \sigma / \partial x dx : \text{Druck} \quad (1.3)$$

verlängert worden, wobei diese Verlängerung nach dem HOOKEschen Gesetz

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\frac{\partial \xi}{\partial x} dx}{dx} = \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\sigma}{E} \quad (1.4)$$

beträgt. Neben der elastischen Verformung muß man aber auch die Bewegung des Stabelements zwischen x und $x + dx$ betrachten. Nach dem 2. NEWTONschen Axiom ist die Kraft dF auf das Massenelement dm :

$$dF = dm \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}; \quad (1.5)$$

dabei ist dies die Differenz der Kräfte, die von links und von rechts auf das Stabelement einwirken. Die Differenz der Drücke ist nach Gln. (1.40)

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx \Rightarrow dF = Ad\sigma = A \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx. \quad (1.6)$$

Damit wird für die resultierende Kraft

$$dm \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = A \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx. \quad (1.7)$$

Das Massenelement dm kann geschrieben werden als

$$dm = \rho dV = \rho A dx. \quad (1.8)$$

Damit wird schließlich

$$\rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial x}. \quad (1.9)$$

Mit $\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\sigma}{E}$ wird für die rechte Seite von Gl. (1.9)

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = E \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}, \quad (1.10)$$

womit wir die wunderschön symmetrische Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{E}{\rho} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \quad (1.11)$$

für eine elastische Welle längs des Stabes der Dichte ρ und dem E-Modul E erhalten. Zur Aufstellung der Wellengleichung benötigt man also vier Schritte:

1. Betrachtung der Verlängerung des Stabelements dm ;
2. Anwendung des 2. NEWTONschen Axioms;
3. Feststellung der Gültigkeit des HOOKEschen Gesetzes;
4. Gleichung für die Fortpflanzung der Störung ξ .

Die Wellengleichung wird durch den allgemeinen Ansatz

$$\psi = f(x - ct) \quad (1.12)$$

gelöst, wobei f eine zweimal nach Ort und Zeit differenzierbare Funktion sein muß:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = f''(x - ct) \wedge \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \ddot{\psi} = c^2 \ddot{f}(x - ct), \quad (1.13)$$

was von den Kreisfunktionen Sinus und Cosinus sowie von der Exponentialfunktion mit imaginärem Argument geliefert wird. Schreiben wir

$$y = x - ct, \quad (1.14)$$

erhalten wir eine Funktion, die nur von y abhängt. Trennen wir das auf in x und t , dann ist $f(x)$ eine Funktion des Profils, die sich mit der Geschwindigkeit c nach positiven Werten von x bewegt. Ein mit der Geschwindigkeit c sich nach rechts bewegendem Beobachter beobachtet immer denselben Funktionswert oder dieselbe Phase y von ψ . Daher heißt c die *Phasengeschwindigkeit*.

Beispiel 1.1 $x - ct = 0 \Rightarrow f(y)$ hat ein Maximum.

- Fall 1: $x = 0 \Rightarrow t = 0$.
- Fall 2: $t = 10 \Rightarrow f(y)$ hat ein Maximum bei $x = 10c$.

Diese Funktion wird auch oft

$$f(x - ct) = f\left(t - \frac{x}{c}\right) \quad (1.15)$$

geschrieben:

$$F\left(t - \frac{x}{c}\right) = F\left(-\frac{x - ct}{c}\right) = f(x - ct). \quad (1.16)$$

Wenn $f(x - ct)$ eine Lösung der DGL ist, dann ist $f(x + ct)$ natürlich auch eine, da die DGL nur das Quadrat von c enthält. Also ist die allgemeine Lösung

$$\psi = f(x - ct) + g(x + ct). \quad (1.17)$$

Durch Einsetzen von Gl. (1.13) in Gl. (1.11) finden wir

$$c^2 = \frac{E}{\rho} \Rightarrow c = \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (1.18)$$

so daß wir für die allgemeine Wellengleichung

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (1.19)$$

erhalten (D'ALEMBERT-Gleichung). Diese Gleichung beschreibt die Ausbreitung einer longitudinalen (Stab in x -Richtung, Störung in x -Richtung) oder transversalen (Stab in x -Richtung, Störung in y - oder z -Richtung) eindimensionalen Störung in einem eindimensionalen Träger, dessen Massenpunkte elastisch miteinander verknüpft sind. Ist die Welle über den Massenpunkt hinweggelaufen, ist er wieder im alten Gleichgewicht. Mit der Welle wandern Spannarbeit und Beschleunigungsarbeit; *es wird also durch die Welle Energie transportiert*.

In der Abb. 1.2 wird die Propagation der Welle in der Zeit- und Ortsdomäne deutlich. Nach einer Periode ist die Welle in der Zeit T um λ vorwärts gewandert, woraus sich die Propagationsgeschwindigkeit der Phase zu

$$c = \frac{\text{Weg}}{\text{Zeit}} = \frac{\lambda}{T} = \nu\lambda. \quad (1.20)$$

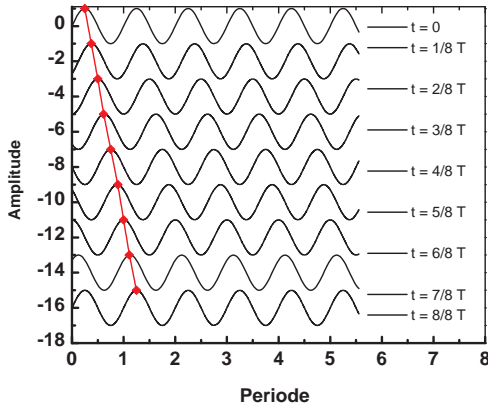


Abb. 1.2. Das Fortschreiten in der Zeit und im Ort wird in dieser Abbildung deutlich, in der Punkte gleicher Phase miteinander verbunden werden. Nach einer Periode ist die Welle in der Zeit T um λ vorwärts gewandert.

ergibt:

$$\psi = \psi_0 \sin\left(2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right) = \psi_0 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}(x - ct)\right). \quad (1.21)$$

Eine Momentaufnahme des ganzen Zustandes erkennen wir die räumliche Periodizität in der Wellenlänge, die zeitliche in der Zahl einer bestimmten Phase. Für die Auslenkung des Massenpunktes an der Stelle x erhalten wir zur Zeit t

$$\psi(t, x) = \psi_0 \sin(kx - \omega t), \quad (1.22)$$

und für seine *Schnelle*

$$\dot{\psi}(t, x) = \omega\psi_0 \cos(kx - \omega t). \quad (1.23)$$

Die Geschwindigkeit der Massenpunkte und die Propagationsgeschwindigkeit der Welle (für den Schall: Schallgeschwindigkeit) sind i. a. sehr verschieden.

1.2 Überlagerung von Wellen gleicher Amplitude und Frequenz

In diesem Fall sind die Beträge der Wellenvektoren k gleich. Die Summe der beiden Wellenzüge ist

$$\psi = \psi_0 [e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})} + e^{i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r})}] \quad (1.24)$$

Die Summe der beiden imaginären Exponentialfunktionen kann man nach der EÜLERSchen Relation und den trigonometrischen Additionstheoremen auflösen zu

$$\begin{aligned}
e^{ix} + e^{iy} &= \cos x + i \sin x + \cos y + i \sin y \\
&= 2 \cos \frac{x+y}{2} \cos \frac{x-y}{2} + 2i \sin \frac{x+y}{2} \cos \frac{x-y}{2} \\
&= 2 \cos \frac{x-y}{2} \left[\cos \frac{x+y}{2} + i \sin \frac{x+y}{2} \right] \\
&= 2 \cos \frac{x-y}{2} e^{i\left(\frac{x+y}{2}\right)}.
\end{aligned} \tag{1.25}$$

Das bedeutet für die resultierende Welle

$$\psi = 2\psi_0 \cos \frac{(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}}{2} \exp \left\{ \frac{i}{2} [(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} - \omega t] \right\}. \tag{1.26}$$

- Vorfaktor ist die Amplitude. Sie ist räumlich moduliert und bei $(2i+1)\pi$ mit i einer ganzen Zahl ist sie stets Null: dort liegen Knotenebenen.
- Exp-Faktor: Die resultierende Welle hat einen Wellenvektor, der größer ist als die der zu summierenden Wellen.
- $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$ mit Phasendifferenz φ :

$$\psi = 2\psi_0 \cos \frac{\varphi}{2} \exp \left\{ i \left[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \frac{\varphi}{2} \right] \right\}. \tag{1.27}$$

In die gleiche Richtung laufende Wellen verstärken oder schwächen sich — je nach Phasendifferenz.

- $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$ mit Phasendifferenz φ :

$$\psi = 2\psi_0 \cos \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \frac{\varphi}{2} \right) \exp \left\{ -i \left(\omega t - \frac{\varphi}{2} \right) \right\}. \tag{1.28}$$

Im Exponenten ist der räumliche Anteil verschwunden, und die laufende Welle ist zur stehenden geworden, und an jeder Stelle schwingt ψ zeitlich auf und ab.

1.3 Intensität einer propagierenden Welle

Die Intensität einer Welle ist definiert als die Dichte des Energiestroms (Energie durch eine Fläche pro Zeiteinheit):

$$I = \frac{E}{tA} = \frac{E}{V} c. \tag{1.29}$$

Beachtet man, daß man die Schnelle als Ableitung der Auslenkungsfunktion erhält, so daß

$$v_0 = \omega \xi_0, \tag{1.30}$$

erhält man für die *Energiedichte* oder den *Strahlungsdruck*:

$$w = p = \frac{E}{V} = \frac{1}{2} \frac{m}{V} v_0^2 = \frac{1}{2} \rho v_0^2 = \frac{1}{2} \rho \omega^2 \xi^2, \tag{1.31}$$

so daß die Intensität

$$I = wc = \frac{1}{2}c\rho v_0^2 = \frac{1}{2}c\rho\omega^2\xi^2 \quad (1.32)$$

wird: Die Intensität einer Kugelwelle hängt ab vom Quadrat der Auslenkung (Amplitude) und vom Quadrat der Frequenz. Der Proportionalitätsfaktor ist der *Schallwiderstand* oder *Wellenwiderstand*:

$$Z = \rho c, \quad (1.33)$$

er beträgt z. B. für Luft $428 \text{ kg/m}^2\text{sec}^2$.

1.4 Wellengruppen und Gruppengeschwindigkeit

In der Quantenmechanik-Einführung haben wir uns im Kap. 2 mit der Unschärferelation für Wellen $\Delta x \Delta k \geq 2\pi$ und daraus folgend mit der HEISENBERG'schen Unschärferelation $\Delta p \Delta x \geq \hbar$ beschäftigt. Wir sahen die Notwendigkeit, die unendlich ausgedehnte ebene Welle mit scharfer Wellenzahl durch Überlagerung benachbarter Wellenlängen auf ein bestimmtes Gebiet zu verdichten, wobei notwendig die Wellenzahl unschärfer wird. Dies wollen wir hier auf einem höheren Niveau nochmals untersuchen.

Um den Teilchen ihre Welleneigenschaften zu erhalten, beschreiben wir, wie in der Wellentheorie üblich, einen harmonischen Vorgang nicht mittels monochromatischer Wellen, sondern mittels Wellengruppen oder Wellenpaketen. Dies wird auf zwei unterschiedlichen Abstraktionniveaus durchgeführt, einem einführenden, eher qualitativen, und einem quantitativen. Dazu überlegen wir als erstes, daß in der Realität alle Wellen polychromatisch sind; sie besitzen also ein $k + \Delta k$, so daß in einem dispergierenden Medium auch $\omega + \Delta\omega$ folgt.

1.5 Wellenpaket einer konventionellen Welle

Wir beschreiben also nun die Welle als eine *Gruppe von Wellen* oder als eine *Wellengruppe mit einer orts- und zeitabhängigen Amplitude* nach Abb. 1.3.

Die Wellenlänge einer Welle kann nur mit einer bestimmten Unsicherheit angegeben werden. So ist es z. B. erforderlich, mehrere Wellenzüge abzuwarten, um die (mittlere) Wellenlänge einer Wellengruppe tatsächlich messen zu können. Die Wellenlänge an einem bestimmten Ort kann also gar nicht definiert sein, da die Welle immer aus einer endlichen Anzahl von Wellenzügen unterschiedlicher Wellenlängen besteht. Die Größen λ und x sind folglich komplementär. Was ist die größte Unsicherheit?

Habe unser Element Δx die Länge L , dann ist die Zahl der darauf passenden Wellenzüge

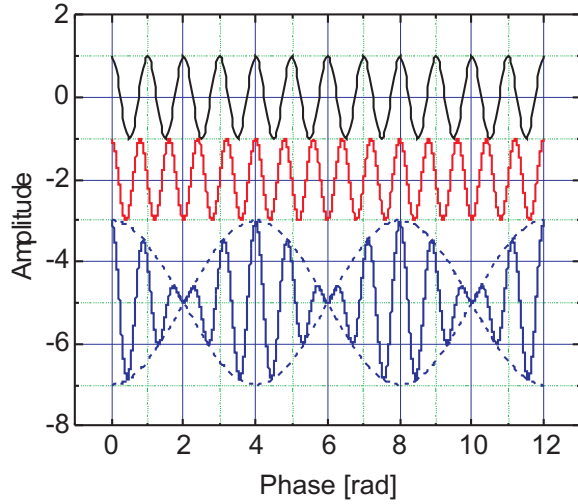


Abb. 1.3. Die Interferenz zwischen zwei (stationären) Eigenfunktionen ergibt eine zeitabhängige Resultierende, hier gezeigt für das Verhältnis von Grundton zu kleiner Sekunde.

$$N = \frac{L}{\lambda} = \frac{kL}{2\pi}. \quad (1.34)$$

Da wir bei einer endlichen Länge die Wellenlänge λ — und damit auch k — nur mit einer endlichen Sicherheit bestimmen können, könnten auch $N + 1$ Wellenzüge einer etwas kürzeren Wellenlänge darauf passen:

$$N + 1 = \frac{(k + \Delta k)L}{2\pi}, \quad (1.35)$$

was mit (1.34)

$$\frac{kL}{2\pi} + 1 = \frac{(k + \Delta k)L}{2\pi} \Rightarrow \frac{kL + 2\pi}{2\pi} = \frac{(k + \Delta k)L}{2\pi} \quad (1.36)$$

ergibt. Nach Auflösen folgt

$$2\pi = L\Delta k = \Delta x\Delta k, \quad (1.37)$$

was die oberste Grenze der Unsicherheit darstellt, denn wenn $N + 2$ Wellenzüge auf unsere Länge $\Delta x = L$ passen würden, würde ja gelten

$$4\pi = L\Delta k = \Delta x\Delta k. \quad (1.38)$$

Mithin sind die Gln. (1.37/38) Spezialfälle der Unbestimmtheitsbeziehung

$$\Delta x\Delta k \geq 2\pi. \quad (1.39)$$

Für eine DE BROGLIESche Materiewelle ergibt sich daraus einfach

$$\Delta x\Delta p \geq h, \quad (1.40)$$

die die Bezeichnung *Unbestimmtheitsrelation* erhielt.

1.6 Wellenpaket einer Materiewelle

Eine DE BROGLIESche Welle eines freien Teilchens ist dadurch charakterisiert, daß

$$E = \hbar\omega = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (1.41)$$

wozu oft noch die Ruheenergie $m_0 c^2$ addiert wird, wodurch die Materiewelle eine Dispersion, also eine $\omega(k)$ -Abhängigkeit, auch im Vakuum zeigt:

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m_0} \Rightarrow v_{\text{gr}} = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m_0}, \quad (1.42)$$

im Gegensatz zur ebenen Welle, für die bei konstanter Phase $kx - \omega t$ die Phasengeschwindigkeit $v_{\text{Ph}} = \frac{x}{t}$ gleich der Gruppengeschwindigkeit wird. Da unsere Wellen nur einen um ein kleines Δk unterschiedlichen Wellenvektor aufweisen sollen, d. h. $\Delta k \ll k$, können wir die Gleichung der ebenen Welle so niederschreiben:

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} C(k) e^{-i(\omega t - kx)} dk, \quad (1.43)$$

wobei $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ die mittlere Wellenzahl der Gruppe ist. Wegen der Kleinheit von $\Delta k = k - k_0$ können wir Gl. (1.43) nach k um die Stelle k_0 entwickeln und erhalten mit $k = k_0 + (k - k_0)$

$$\omega = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 (k - k_0) + \dots, \quad (1.44)$$

und wir wählen die Amplituden $C(k)$ so aus, daß sie nur in diesem Intervall $k_0 \pm \frac{1}{2}\Delta k$ verschieden von Null sind. Dann nimmt die Wellenfunktion mit $\Delta k = k - k_0 \Rightarrow k = k_0 + \Delta k$ folgende Form an:

$$\psi(x, t) = C(k_0) e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)} \int_{-\frac{\Delta k}{2}}^{+\frac{\Delta k}{2}} e^{-i\left[\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t - x\right]\Delta k} d\Delta k. \quad (1.45)$$

Mit der Substitution für die Phase ξ

$$\xi = \frac{\Delta k}{2} \left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t \right], \quad (1.46)$$

also

$$d\xi = \frac{d\Delta k}{2} \left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t \right], \quad (1.47)$$

wird

$$\psi(x, t) = C(k_0) e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)} \frac{2}{x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t} \int_{-\frac{\Delta k}{2}}^{+\frac{\Delta k}{2}} e^{2i\xi} d\xi, \quad (1.48)$$

als bestimmtes Integral

$$\psi(x, t) = C(k_0) e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)} \frac{e^{2i\xi} \left| \begin{matrix} +\Delta k \\ -\Delta k \end{matrix} \right|}{i \left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t \right]}, \quad (1.49)$$

ausgeschrieben mit der Definition von ξ :

$$\psi(x, t) = C(k_0) e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)} \frac{e^{i \left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t \right] \Delta k} - e^{-i \left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t \right] \Delta k}}{i \left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t \right]}, \quad (1.50)$$

was mit der EULERSchen Formel kürzer

$$\psi(x, t) = 2C(k_0) e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)} \frac{\sin \left\{ \left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t \right] \Delta k \right\}}{x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t}. \quad (1.51)$$

wird.

1.6.1 Die δ -Funktion

In dieser Formel tritt der Quotient

$$\frac{\sin \left\{ \left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t \right] \Delta k \right\}}{x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t} = \frac{\sin \alpha x}{x} \quad (1.52)$$

auf, dessen Eigenschaften wir für $\alpha \rightarrow \infty$ untersuchen (Abb. 1.4). Nach der Regel

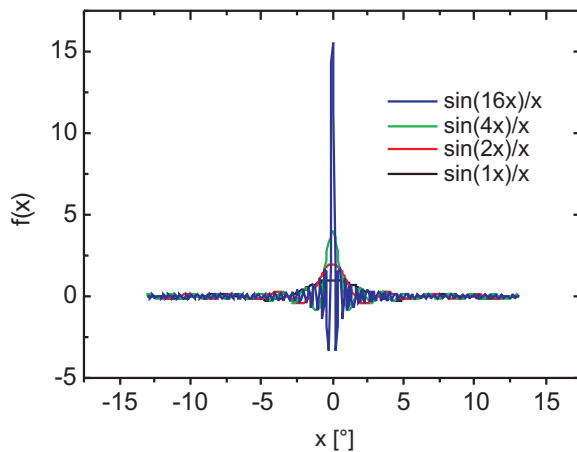


Abb. 1.4. Die Funktion $x \rightarrow \frac{\sin(\alpha x)}{x}$ geht für $\alpha \rightarrow \infty$ gegen ∞ .

von L'HÔSPITAL wird der Quotient für kleines x gegen α gehen,

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin \alpha x}{x} = \alpha \rightarrow \infty, \quad (1.53)$$

er wird also unendlich, und integrieren wir über dx von $-\infty$ bis $+\infty$ mit der Substitution $\alpha x = \xi$ (Integral von DIRICHLET), erhalten wir

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \alpha x}{x} dx = \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \xi}{\xi} d\xi = \pi. \quad (1.54)$$

Damit erfüllt der Ausdruck in der Gl. (1.54) alle Forderungen an eine δ -Funktion, die i. a. aus den orthonormierten Funktionen abgeleitet wird, mit denen eine Zerlegung in die FOURIER-Reihe durchgeführt wird:

$$\delta(x - x') = \frac{1}{L} \sum_n e^{\frac{2\pi n}{L}i(x-x')}. \quad (1.55)$$

Da das Argument des Sinus die kleine Größe Δk enthält, wird sich dieses als Funktion von x und t zwar nur langsam ändern, **aber es ist nicht konstant in Zeit und Ort**. Betrachten wir den Bruch als die Amplitude $C(x, t)$ einer nahezu monochromatischen Welle und $\omega_0 t - k_0 x$ als ihre Phase, können wir dafür

$$\psi(x, t) = C(x, t)e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)} \quad (1.56)$$

schreiben. Die Amplitude zeigt dabei die Abhängigkeit

$$A \approx \frac{\sin z}{z}. \quad (1.57)$$

1.6.2 Gruppengeschwindigkeit

Damit können wir das Maximum der Amplitude, also den Schwerpunkt des Wellenpaketes, bei (Abb. 1.5)

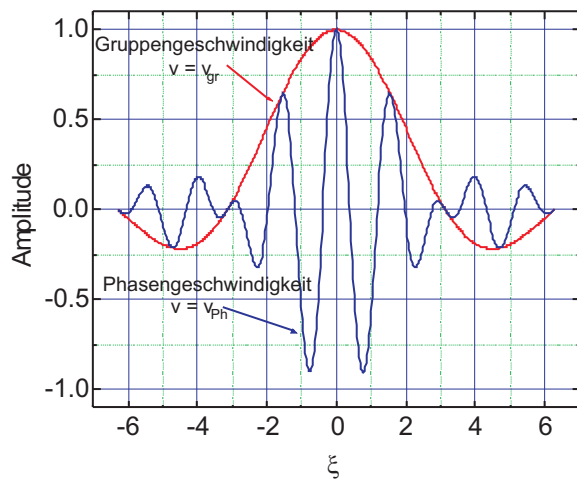


Abb. 1.5. Die Form des aus zwei monochromatischen Wellen bestehenden Wellenpaketes bei $t = 0$.

$$x = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t = 0 \quad (1.58)$$

identifizieren, woraus folgt, daß sich der Schwerpunkt der Wellengruppe mit der konstanten Geschwindigkeit

$$v_{\text{gr}} = \frac{dx}{dt} = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 \quad (1.59)$$

bewegt. Legt man den Schwerpunkt des Wellenpaketes also zur Zeit $t = 0$ auf das erste Maximum, d. h. wenn nach Gl. (1.46) $\xi = \frac{\Delta k}{2}x$ auch $x = 0$ und damit auch $\xi = 0$ sind, dann ist seine Ausbreitung nach (1.57) gegeben durch $A = \sin x = 0$ gegeben durch die Grenzen bei π und π (Abb. 1.4), wo die Amplitude zum erstenmal verschwindet, und damit ist der Bereich

$$2\Delta\xi = \Delta k \Delta x \approx \pi, \quad (1.60)$$

was wir im vorigen Abschnitt als wellentheoretisches Charakteristikum kennengelernt hatten. Für eine DE BROGLIE-Welle folgt daraus

$$\Delta p \Delta x \approx h, \quad (1.61)$$

die die Bezeichnung *Unbestimmtheitsrelation* erhielt. Für ein freies Teilchen ergibt sich aus Gl. (1.42)

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m_0} = \frac{m_0 v}{m_0} = v : \quad (1.62)$$

die Gruppengeschwindigkeit des Wellenpakets einer DE BROGLIESchen Welle ist genauso groß wie die Geschwindigkeit des durch die Welle beschriebenen Teilchens:

$$v_{\text{gr}} = v, \quad (1.63)$$

und damit beschreibt das Wellenpaket die Ausdehnung des Teilchens. Je kleiner Δk , um so höher wird die Amplitude. Im Grenzfall der ebenen Welle wird $\Delta k = 0$ und $k = k_0$: die Welle ist im Ortsraum beliebig ausgedehnt.

1.6.3 Kohärente Wellen

Wir sehen, daß die einhüllende Funktion vom Typ $\frac{\sin x}{x}$ ist. Ist sie eine GAUSSsche Glockenkurve, bezeichnet man diesen Typ als kohärenten Zustand oder kohärente Wellenfunktion. Von allen möglichen Wellenpaketen weist dieser Zustand die geringste Breite auf, also minimale *Unschärfe* (s. Abschn. 2.7).

1.7 Linearität und Superpositionsprinzip

Die beiden Gleichungen für ein statisches Magnetfeld

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{\mathbf{j}}{\varepsilon_0 c^2}, \quad (1.65)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.66)$$

sind beide linear in \mathbf{B} und \mathbf{j} , weshalb sie dem Superpositionsprinzip gehorchen. Die allgemeine Lösung einer derartigen DGL (im ersten Fall inhomogen, im zweiten Fall homogen) gewinnt man ja durch die Summe aus homogener und einer speziellen partikulären Lösung. Im einfachsten Fall einer homogenen DGL ist klar, daß mit dem System

$$a(x)y_1'' + b(x)y_1' + c(x)y_1 = 0 \quad (1.67.1)$$

$$a(x)y_2'' + b(x)y_2' + c(x)y_2 = 0 \quad (1.67.2)$$

wir für die Lösungen $y_1(x)$ und $y_2(x)$ durch Einsetzen in die Gleichungen (1.67) und Summation der beiden Lösungen in beliebigen Verhältnissen auch wieder eine Lösung dieses Systems erhalten, also:

$$a(x)(y_1'' + y_2'') + b(x)(y_1' + y_2') + c(x)(y_1 + y_2) = 0, \quad (1.68.1)$$

aber auch

$$a_1(x)y_1'' + a_2(x)y_2'' + b_1(x)y_1' + b_2(x)y_2' + c_1(x)y_1 + c_2(x)y_2 = 0, \quad (1.68.2)$$

was man als Linearkombination bezeichnet. Man kann also die Lösung der DGLn aus den Einzellösungen und anschließende Addition erhalten. Dasselbe gilt, wenn auf der rechten Seite von (1.67) nicht Null, sondern irgendwelche Funktionen $f(x)$

$$a(x)y_1'' + b(x)y_1' + c(x)y_1 = f_1(x) \quad (1.69.1)$$

$$a(x)y_2'' + b(x)y_2' + c(x)y_2 = f_2(x) \quad (1.69.2)$$

stehen. Statt (1.68) bekommen wir dann

$$a(x)(y_1'' + y_2'') + b(x)(y_1' + y_2') + c(x)(y_1 + y_2) = f_1(x) + f_2(x), \quad (1.70)$$

und die Lösung $y(x)$ ist demnach die Summe der Teillösungen

$$y(x) = y_1(x) + y_2(x). \quad (1.71)$$

1.8 Operationen mit Matrizen

Genauso, wie ein Operator aus einer Funktion eine andere macht, macht nun eine Matrix aus einem Vektor einen anderen. Wir schreiben symbolhaft

$$\mathbf{B}\mathbf{a} = \mathbf{b} \quad (1.72)$$

und meinen damit, daß die Komponenten des Vektors \mathbf{b} , die b_i , sich aus \mathbf{a} mit den Komponenten a_i ergeben durch

$$b_i = \sum_{j=1}^n B_{ij} a_j. \quad (1.73)$$

Diese Matrix kann transponiert werden durch die Operation

$$\tilde{B}_{ij} \rightarrow B_{ji}, \quad (1.74)$$

d. h. es werden die Zeilen gegen die Spalten vertauscht. Eine Matrix ist symmetrisch, wenn sie bei dieser Vertauschung von Zeilen und Spalten unverändert bleibt:

$$\tilde{B}_{ij} = B_{ji}, \quad (1.75)$$

Sind das konjugiert-komplexe Zahlen, nennen wir die Matrix *adjungiert*:

$$B_{ij}^+ = \tilde{B}_{ij}^* = B_{ji}^*, \quad (1.76)$$

für den Fall, daß die adjungierte Matrix der ursprünglichen gleich ist,

$$\mathbf{B}^+ = \mathbf{B} \vee B_{ij} = B_{ji}^* \quad (1.77)$$

heißt die transponierte Matrix *selbstadjungiert* oder *hermitesch*. Eine sehr wichtige Matrix ist die Diagonalmatrix, die wir mit dem KRONECKER-Delta schreiben können als

$$B_{ij} = B_j \delta_{ij}, \quad (1.78)$$

da sie nur auf der Hauptdiagonalen Elemente verschieden von Null aufweist. Wir werden im nächsten Kap. sehen, daß genau das die Lösung des Eigenwertproblems darstellt.

Wir können jedes \mathbf{B} in einen symmetrischen und in einen antisymmetrischen Term aufspalten:

$$B_{ik} = \frac{1}{2}(B_{ik} + B_{ki}) + \frac{1}{2}(B_{ik} - B_{ki}) \quad (1.79)$$

Ein beliebiger Anwendungsbereich sind Koordinatendrehungen. Dabei sind die a_{ij} die $\cos \varphi_{ij}$, um die die einzelnen Vektoren gedreht werden. Diese Drehmatrix erfüllt weiterhin die Bedingungen der Orthonormalität für Zeilen und Spalten:

$$a_{ik} b_{jk} = \delta_{ij} \wedge a_{ij} b_{ik} = \delta_{jk}. \quad (1.80)$$

Machen wir die Drehung

$$\mathbf{b} = \mathbf{B} \mathbf{a} \quad (1.81)$$

rückgängig, dann muß sein

$$\mathbf{a} = \mathbf{B}^{-1} \mathbf{b}; \quad (1.82)$$

und wir bezeichnen die zu \mathbf{B} inverse Matrix \mathbf{B}^{-1} als invers. Es ist klar, daß

$$\mathbf{B}\mathbf{B}^{-1} = \mathbf{1} \tag{1.83}$$

ergeben muß. Alle Drehmatrizen sind antisymmetrisch.

2 Spezielle Systeme

In diesem mehr beschreibenden Kapitel werden suggestive Denkvorstellungen der Valenzbond (VB)-Methode *ad absurdum* geführt. Die Überlegenheit der Molekülorbital (MO)-Methode erweist sich insbesondere in der Beschreibung höherer Atomaggregate (Clustern) bis hin zu unendlich ausgedehnten Strukturen.

2.1 Höhere Aromaten

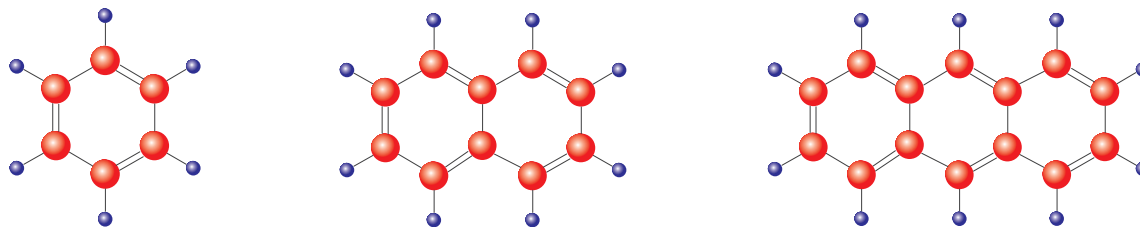


Abb. 2.1. Die ersten 3 kondensierten Aromaten Benzol, Naphtalin und Anthracen.

In ganz analoger Weise erzeugt man die Termschemata für die kondensierten Aromaten der Symmetriegruppen D_{2h} bzw. D_{6h} für Benzol selbst (Abb. 7.1). Typisch ist ein **Zusammenrücken der Energieniveaus**, das irgendwann dazu führt, daß der energetische Abstand zwischen den einzelnen Niveaus ununterscheidbar wird \Rightarrow Ausbildung von **Bändern**. Dies gilt, gleich, ob es sich um eine Kondensation zu Ringen wie im vorliegenden Fall oder eine Aufweitung zu Annulenen handelt (Abb. 7.2). Wichtig ist allein, daß die **Größe der betrachteten Einheit zunimmt, innerhalb derer eine chemische WW stattfindet** (Kondensation von Edelgasatomen oder Sauerstoff-Molekülen reicht dazu also nicht aus!). Diese sind also zuerst im optischen Bereich ausgeprägt, der einen kontinuierlichen Übergang zur Photoelektronen-Spektroskopie (PE-Spektroskopie, Anregung mit He-Linien, 24,2 eV) bzw. XPS erlaubt. Insbesondere ist bei den höheren Aromaten durchaus bereits metallischer Glanz zu beobachten, also stark gerichtete Reflexion, die schon auf delokalisierte Elektronen hindeutet. In der Tat gibt es auch **Charge-Transfer-Komplexe** (sog. A/D-Systeme von Akzeptor/Donator), die anisotrope elektrische Photo-Leitfähigkeit zeigen. d. h. bei Lichteinwirkung deutlich erhöhte Leitfähigkeit, meist in nur einer Achse.

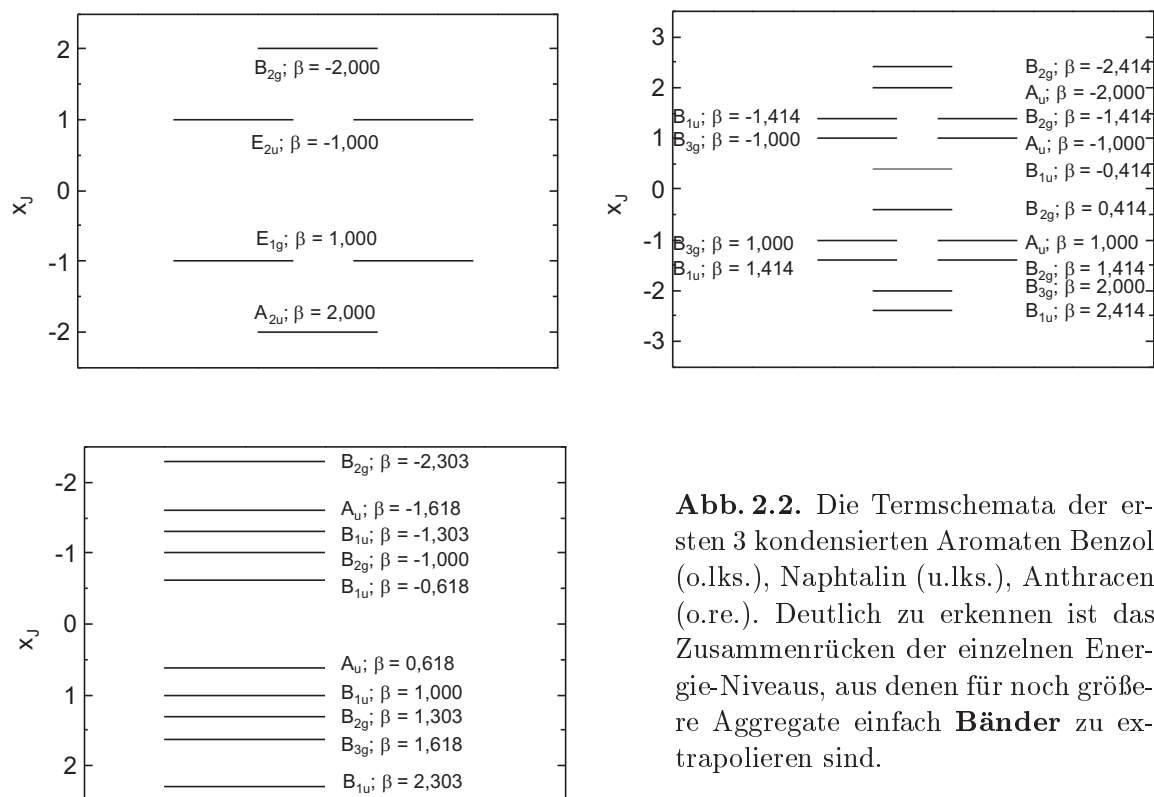


Abb. 2.2. Die Termschemata der ersten 3 kondensierten Aromaten Benzol (o.lks.), Naphtalin (u.lks.), Anthracen (o.re.). Deutlich zu erkennen ist das Zusammenrücken der einzelnen Energie-Niveaus, aus denen für noch größere Aggregate einfach **Bänder** zu extrapolieren sind.

2.2 Metall-Metall-Bindungen

- C: 4 Valenzelektronen und 4 Valenzorbitale niedriger Energie.
- Metalle: wenig Valenzelektronen, aber viele Orbitale. \Rightarrow Metallische Bindung: hohe Koordinationszahl (KZ), stark delokalisierte Elektronen. „Bindungsenergie“: Sublimationswärme / KZ $\approx 1,5$ eV.

2.2.1 Phänomenologie

- Zweizentren-Bindung mit der Möglichkeit eines Mehrfachbindungsanteils:



- Mehrzentren-Bindung mit gleichen oder verschiedenen Metallatomen in polygonaler oder polyedrischer Anordnung. Die hauptsächlich zu beobachtenden Struktureinheiten sind gleichseitiges Dreieck, D_{3h} , Tetraeder, T_d , Oktaeder, O_h

(Abbn. 7.3 + 7.5), trigonale oder quadratische Bipyramide, D_{3h} oder D_{4h} , aber auch Würfel: D_{4h} . Größere Cluster zeigen bereits *kooperative Phänomene* der ausgedehnten Metallanordnungen wie Glanz und Leitfähigkeit.

Es werden in diesem Kapitel einige derartige Komplexe sterisch dargestellt.

2.3 Metall-Cluster mit Metall-Metall-Einfachbindungen

Definition eines **Clusters** von F.A. COTTON: Eine Clusterverbindung ist eine endliche Gruppe von Metallatomen, die zumindest zu einem signifikanten Teil durch direkte Me-Me-Bindungen zusammengehalten werden, obwohl einige Nichtmetallatome an den Cluster gebunden sein können.

2.3.1 Übergangsbereich

- „verdünnte“ Metalle mit Raumnetzstruktur (Alkalimetallsuboxide),
- „verdünnte“ Metalle mit Schichtstruktur (zweidimensionale Metalle, z. B. Ag_2F , Abb. 7.16); und
- eindimensionale mit Kolumnarstruktur (MAGNUSSches Salz) mit der
- Grenze des zweikernigen Komplexes z. B. in den Komplexen mit π -Säuren wie CO oder PF_3 , aber auch PPh_3 .

Abgeschlossenen Schale mit 18 Elektronen (Edelgasregel der Übergangsmetallchemie). Diese Regel bestimmt die Stöchiometrie der Komplexe, indem sie die Zahl der Liganden festlegt. Metallische Eigenschaften findet man in diesen Komplexen nicht, ebensowenig wie im Hg_2Cl_2 , in dem die Hg-Hg-Bindung kovalent und lokalisiert ist. Die typischen Eigenschaften der Metalle beruhen nicht unwesentlich auf deren Elektronenmangel. In diesen Komplexen haben wir aber durch die zahlreichen Liganden eher einen Elektronenüberschuß. Sollen sie also „metallischer“ werden, muß man formal Elektronen entfernen, etwa durch

1. Bildung von mehrkernigen Me-Me-Bindungen (Cluster) oder
2. Bildung von zweikernigen Me-Me-Mehrfachbindungen.

Weg (1) wird etwa bei der Reihe der Cobaltcarbonyle begonnen, in denen zunehmender Metallgehalt das **Clustern** erzwingt (Abbn. 7.3).

Weg (2) wird seltener benutzt, etwa in der Cr-Gruppen- und Nb-Gruppen-Chemie (bis zu Vierfachbindungen wg. sterischer Hinderungen durch terminale Liganden, Abbn. 7.4). Da die $4d$ - und $5d$ -Bahnfunktionen viel weiter ausladen als die $3d$ -Orbitale, sind dort auch bei formal höheren Oxidationszahlen Me-Me-Bindungen möglich.

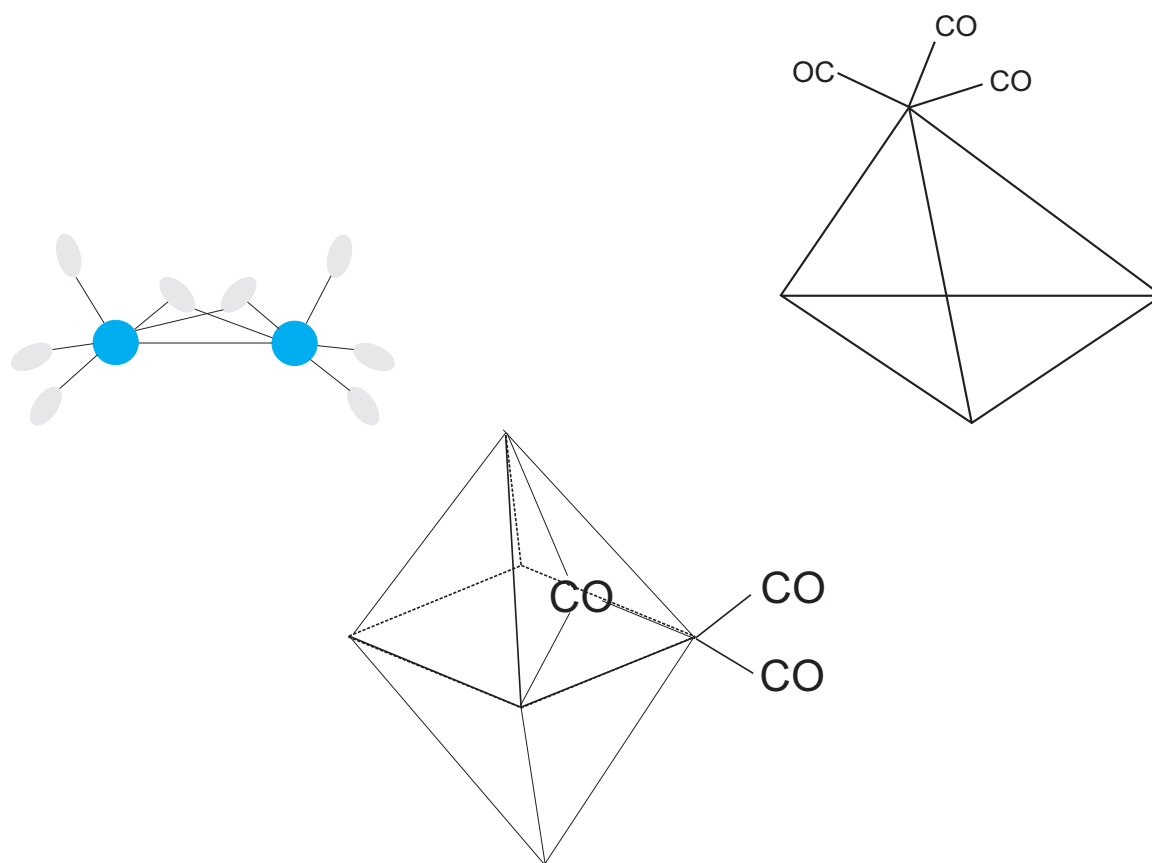


Abb. 2.3. Verschiedene Kobalt-Kompepe: Durch das sinkende Verhältnis Co:CO von 4 nach $2^{2/3}$ $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4]$ über das T_d -Molekül $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ zum O_h -Molekül $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$, bei dem jedes Co-Atom zwei terminale CO-Liganden trägt und weitere sechs sich über den sechs Oktaederflächen befinden], wird das Clustern erzwungen.

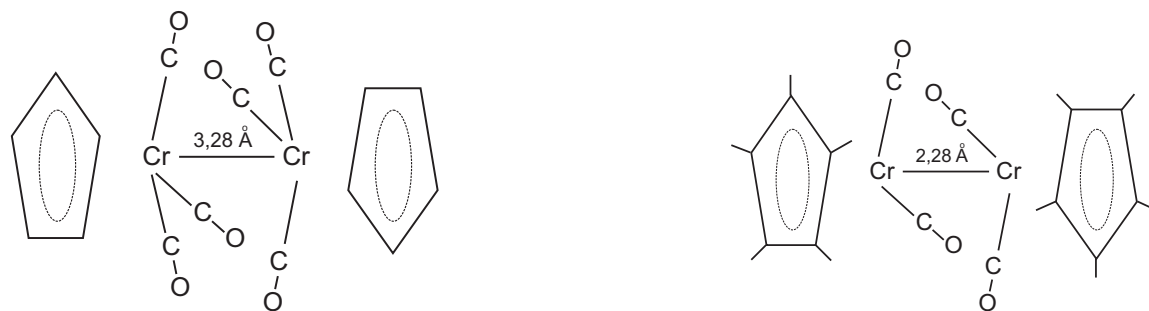


Abb. 2.4. Die Bindungslänge zwischen den beiden Cr-Atomen verkürzt sich drastisch um etwa 30 %, entzieht man dem linken Molekül zwei CO-Liganden, die als sog. π -Säuren wirken, d. h. dem Molekül-Skelett (und antibindenden Niveaus) π -Elektronen entziehen.

Tabelle 2.1. Halogeno-Cluster des Niob und Molybdän mit formal gebrochenen Oxidationszahlen. Im O_h hat jedes Atom 4 nächste Nachbarn (Bindungsordnung $\beta =$ Anzahl der Restelektronen dividiert durch 4×6).

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	$[\text{Nb}_6\text{I}_8]^{3+}$	$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$
Cl: 12 p	I: 8 p	Cl: 8 p
Nb: 18 $d + 12 s$	Nb: 18 $d + 12 s$	Mo: 24 $d + 12 s$
$\sum_1 : 42 - 2 = 40$	$\sum_1 : 38 - 3 = 35$	$\sum_1 : 44 - 4 = 40$
Nb-Cl: 24	Nb-I: 16	Mo-Cl: 16
$\sum : 16$	$\sum : 19$	$\sum : 24$
$\beta : \frac{2}{3}; 16 : 24$	$\beta : 0,79; 19 : 24$	$\beta : 1,00; 24 : 24$

Zu viele Elektronen in der Valenzschale sind vor allem deswegen hinderlich, weil sie auch antibindende Zustände besetzen. Daher findet man bei den niederen Halogeniden und Chalkogeniden Me-Me-Bindungen nur bei den frühen Übergangsmetallen. Können dagegen Elektronen aus den antibindenden Niveaus abgezogen werden (wie bei den π -Säuren), sind zahlreiche Clusterbildungen möglich.

In vielen derartigen Gebilden ist die Me-Me-Bindung nicht durch einfache Valenzstriche zu beschreiben, da durch die Stöchiometrie der Verbindungen oft gebrochene Me-Me-Bindungsordnungen entstehen, während die Strukturen regelmäßige Polyeder von Metallatomen enthalten. Dieser Symmetrie gerecht wird nur eine qualitative oder semiquantitative MO-Methode, die durch die hohe Symmetrie der Metallatome sehr erleichtert wird (Tabelle 7.1):

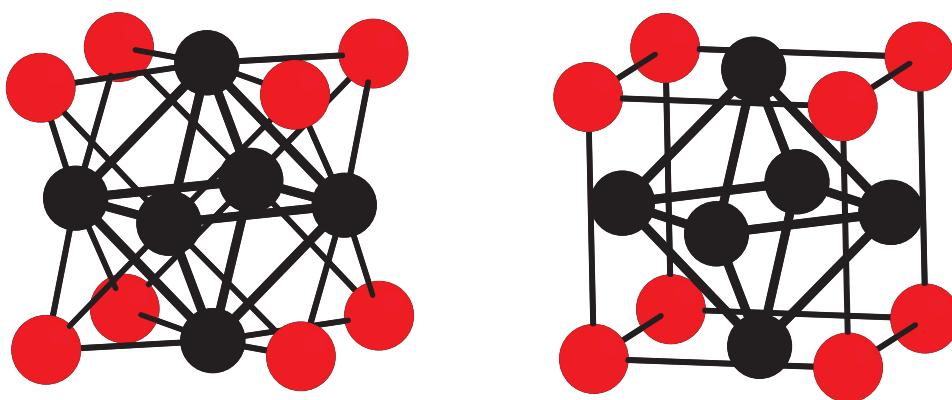


Abb. 2.5. Die erste oktaedrische Struktureinheit der Niob-, Molybdän- und Wolframcluster: Me_6Cl_8 : ein Metallatom-Oktaeder, dessen acht Flächen von jeweils einem Cl-Atom gekrönt werden.

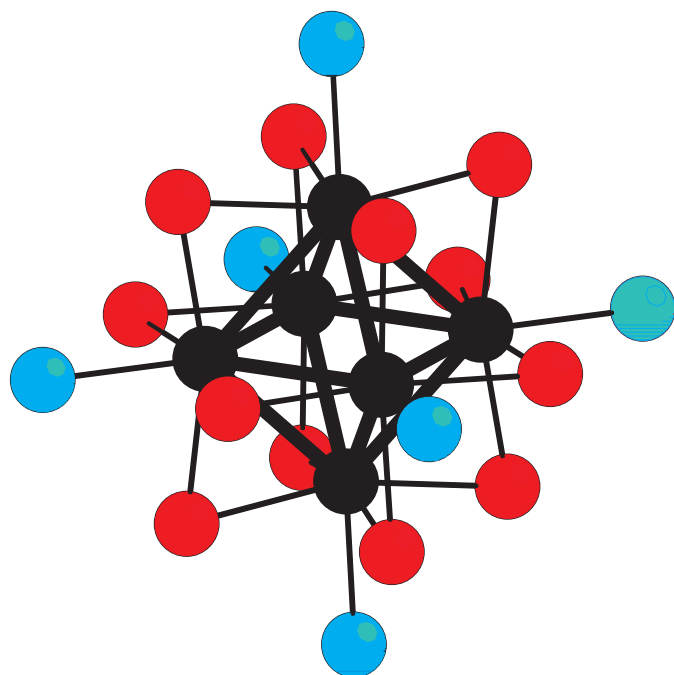


Abb. 2.6. Die zweite oktaedrische Struktureinheit der Molybdän- und Wolframcluster: $\text{Me}_6\text{Cl}_{12}$: ein Metallatom-Oktaeder (schwarz), dessen zwölf Kanten von jeweils einem Cl-Atom gekrönt werden (rot). Mit den sechs terminalen Cl-Atomen (cyan) ergibt sich die Formel $[\text{Me}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_6 = \text{MeCl}_3$.

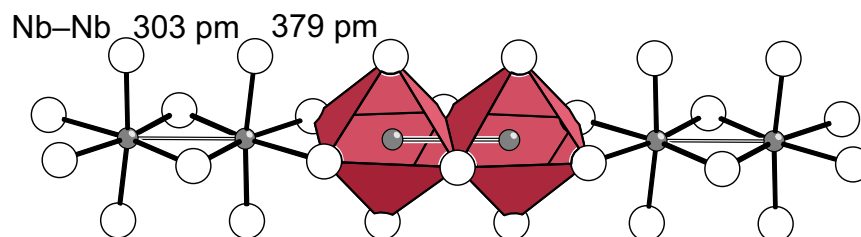
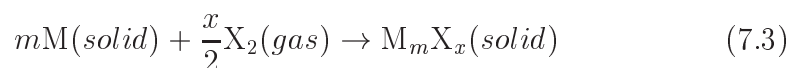


Abb. 2.7. Im Nb_2Cl_4 sind jeweils zwei Oktaeder durch eine Nb-Nb-Bindung enger miteinander verbunden [14].

- Me-Me-Bindungen treten auf bei Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen aus folgenden 3 Gründen:

- energetischer Grund: für den BORN-HABER-Kreisprozeß für die Reaktion



ist die Verdampfungswärme des Metalls sehr hoch (4 – 5 eV für Zr, W, Ir ...). Bei der Darstellung einer Verbindung, in der das Verhältnis x/m klein, also der Metallanteil hoch, ist, wird nicht genügend Energie durch M-X-Bindungsbildung frei.

- Sterischer Grund: Bei einer hohen Zentralladung werden die Orbitale stark kontrahiert, wodurch die Überlappungsmöglichkeit mit den Nachbarato-

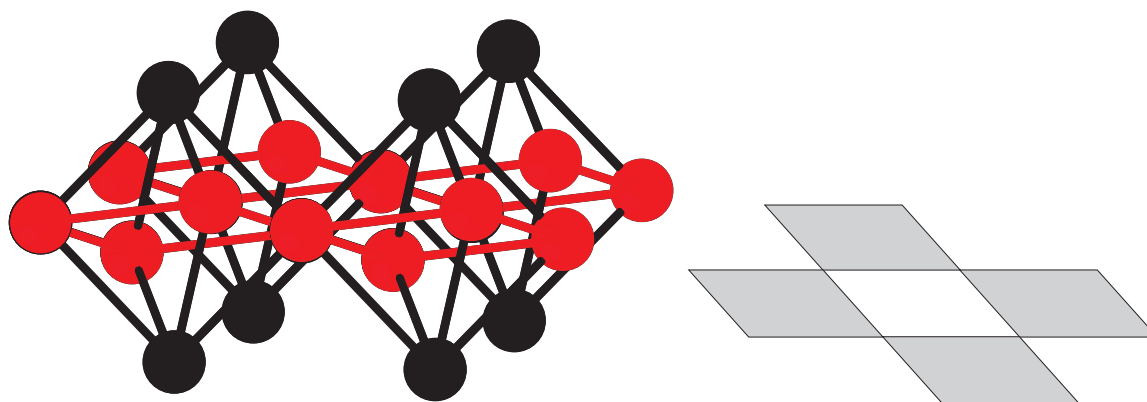


Abb. 2.8. $\text{AlF}_3 = \text{AlF}_2\text{F}_{4/4}$: wegen der hohen Zentralladung des Al^{3+} -Ions erfolgt die Kettenbildung über die Oktaeder-Ecken, was in der Prinzipskizze rechts zum Ausdruck kommt.

men vermindert wird. Da die $4d$ - und $5d$ -Bahnfunktionen sehr viel weiter ausladen als die der $3d$ -Übergangsmetalle, sind dort höhere Oxidationszahlen möglich.

- Sterischer Grund: Zu viele Nichtmetallatome erschweren die Anreicherung von Metallatomen.
- Zu viele Elektronen in der Valenzschale stehen der Bildung von Me-Me-Bindungen entgegen, da viele antibindende Zustände besetzt werden (müssen). Daher findet man bei den niederen Halogeniden und Chalkogeniden Me-Me-Bindungen nur bei den frühen Übergangsmetallen (Ta, Nb, Cr, Mo ...).
- Nur wenn π -Säuren als Liganden vorliegen, die Elektronen aus antibindenden Bahnfunktionen abziehen können, sind auch Metall-Cluster der späten Übergangsmetalle möglich.
- Ebenso wie bei Metallen ist es auch bei Clustern nicht möglich, die einfache PAULINGSche Valenzstrichschreibweise zur Bindungsbeschreibung zu benutzen.

2.3.2 Verknüpfungen der Cluster

Oktaeder können über Ecken sich verknüpfen und unendliche Ketten (eindimensional) oder Flächen (zweidimensional) bilden: $\text{AlF}_2\text{Cl}_{4/4}$, $\text{SnF}_2\text{F}_{4/2}$, $\text{Tl}_2\text{AlF}_4\text{F}_{2/2}$ (Abbn. 7.8 u. 7.9).

Es können aber auch Me-Atome Brückenköpfe sein (Mo_5Sb_4): $[(\text{Mo}_4\text{Mo}_{2/2})\text{Sb}_{8/2}]_\infty$. Schließlich ist auch eine Verknüpfung über Kanten möglich wie Gd_2Cl_3 . Mit der Oxidationszahl 1,5 weicht das Gadolinium ganz eklatant von der üblichen Oxidationszahl +3 ab ($4f^4 5d^1 6s^2$): $\text{Gd}_2\text{Gd}_{4/2}\text{Cl}_4\text{Cl}_{4/2}$ (Abb. 7.11)).

Die Cluster befinden sich nicht isoliert im Gitter, sondern werden über Halogeno-Brücken miteinander verknüpft. Die Cluster selbst sind gegen über chemischen At-

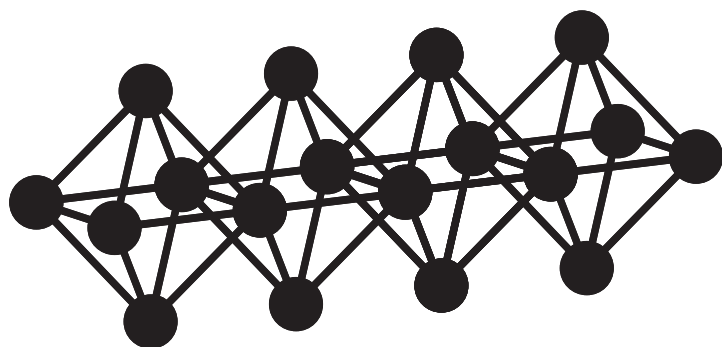


Abb. 2.9. In der Struktur des Zinn(IV)-chlorids sind O_h über Kanten miteinander verknüpft. Mit den zwei terminalen Cl-Atomen ergibt sich die Formel $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{4/2}] = \text{SnCl}_4$.

tacken oft erstaunlich stabil. So lassen sich die 6 äußeren zum $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ -Ion gehörenden Cl^- -Ionen $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$ leicht austauschen, während die zum O_h -Cluster gehörenden Liganden nur schwer austauschbar sind (s. a. Abbn. 7.5 – 7.7).

2.3.3 Kolumnarstrukturen: Magnussches Salz

d^8 -Ionen wie Pt^{2+} bevorzugen eine planar-quadratische Anordnung; dadurch wird eine Stapelung der einzelnen Komplexe möglich, so daß sich Me-Me-Bindungen ausbilden können. Am bekanntesten ist das grüne MAGNUSSche Salz, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, das in Richtung der Me-Me-Bindung eine stark erhöhte elektrische Leitfähigkeit um einen Faktor 100 mit positivem Temperaturkoeffizienten zeigt (Abb. 7.10).

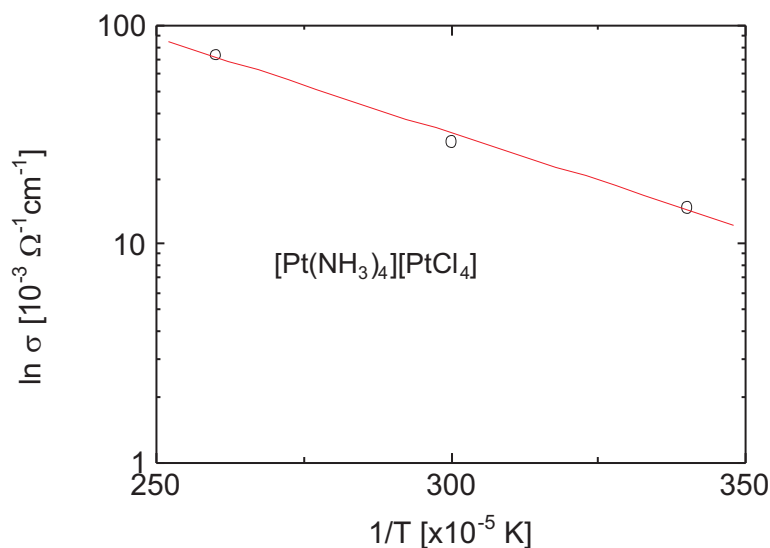


Abb. 2.10. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (hier dargestellt als $\ln \sigma$) von der reziproken absoluten Temperatur ($1/300 \times 10^{-5} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$).

Aus der Steigung berechnet man die **Gapenergie** zu 0,6 eV nach

$$E_{\text{Gap}} = 2E_A \wedge \ln \rho = \ln \rho_0 + \frac{E_A}{k_B T}. \quad (7.4)$$

(Vergleich mit Ge: 0,7 eV; Si: 1,15 eV; GaAs: 1,45 eV). Dadurch, daß die Nachbarkomplexe entgegengesetzt geladen sind, wird die Kettenbildung elektrostatisch begünstigt, und es resultiert ein Abstand von 3,25 Å. Dieser Abstand ist mit dem Pt-Pt-Abstand von 3,07 Å im Metall durchaus vergleichbar, wo mit Sicherheit Me-Me-Bindungen vorliegen.

Eine Kolumnarstruktur, in der Oktaeder über Kanten verknüpft sind, liegt in der bereits erwähnten Verbindung Gd_2Cl_3 vor (Abb. 7.11).

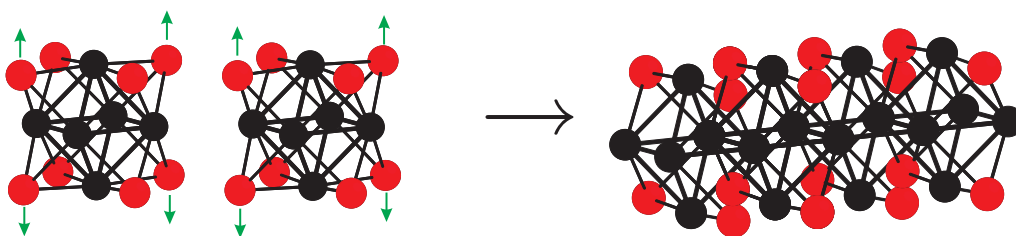


Abb. 2.11. Zwei $\text{Gd}_6\text{Cl}_8\text{-}O_h$ nähern sich und stoßen die jeweils vicinalen Cl-Atome in die z -Richtung aus, so daß über Kanten vernetzte O_h -Ketten entstehen mit der Stöchiometrie Gd_2Cl_3 . Dabei sind die hinausgestoßenen Cl-Atome nicht gezeigt.

2.3.3.1 Konfigurationswechselwirkung (CI). Die beiden $5d_{z^2}$ -Orbitale (A_{1g}) spalten auf in ein antibindendes und ein bindendes MO mit der Symmetrie A_{2u} und A_{1g} ; dasselbe geschieht mit den $6p_z$ -Elektronen der Symmetrie A_{2u} . 4 Elektronen sind unterzubringen, die beiden unteren werden besetzt: ein bindendes und ein antibindendes. Dies ergibt noch keinen bindenden Effekt. Da die MOs aber zum gleichen Symmetrietyp gehören, ist das Resonanzintegral

$$\int \Psi_1 \mathbf{H} \Psi_2 d^3x = \langle 1 | \mathbf{H} | 2 \rangle \quad (7.5)$$

verschieden von Null. In diesem Fall ist die Säkulardeterminante

$$\begin{vmatrix} E^0 - E & H_{12} \\ H_{21} & E^0 - E \end{vmatrix} = 0, \quad (7.6)$$

und wir erhalten als Eigenwert

$$E^0 \pm H_{12} : \quad (7.7)$$

sog. **Konfigurationswechselwirkung, CI** (Abb. 7.12)¹ Durch *CI* werden also die untere a_{1g} - und a_{2u} -Funktion nach niedrigerer Energie, die oberen nach höherer Energie verschoben. **Dadurch sinkt die Gesamtenergie des Systems.**

¹Dies ist formal völlig analog zur Berechnung der Energie von zwei Orbitalen gleicher Symmetrie!

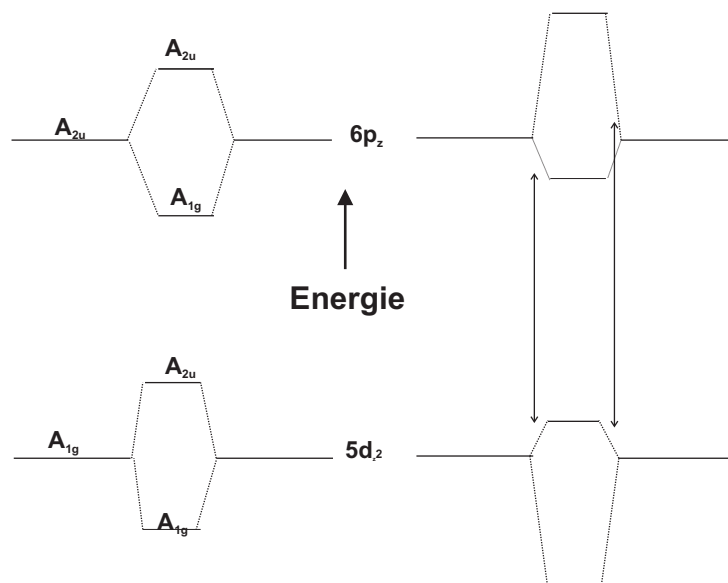


Abb. 2.12. MO-Schema für ein Aggregat aus zwei planaren Komplexen, links ohne, rechts mit Konfigurationswechselwirkung (*CI*).

2.3.3.2 Bänder Bei einer Kette von Atomen entstehen **Bänder**. Die starke langwellige Absorption entspricht einem Übergang vom $5d_{z^2}$ -Band zum $6p_z$ -Band. Das $5d_{z^2}$ -Band ist bei Pt^{II} -Ketten voll besetzt. Die oberen Orbitale dieses Bandes wirken trotz *CI* für die Kette antibindend, da sie sich oberhalb des d_{z^2} -Niveaus des freien Komplexes befinden (Abb. 7.13).

Man erwartet daher eine Verstärkung der Bindung in der Kette, wenn man aus diesem Teil des Bandes Elektronen entfernt. Dies ist etwa bei aus $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4$ -Komplexen gebildeten Säulen möglich, wenn man die Säulenkomponenten partiell mit Br_2 oxidiert, so daß der Komplex $[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3}]^{2-}$ mit der Oxidationszahl von 2,30 resultiert (Abbn. 7.13 – 7.15). Die kupfern glänzenden Kristalle des K-Salzes absorbieren Licht fast vollständig; bei senkrecht zu dieser Richtung polarisiertem Licht ist die Absorption gering.

Der Pt-Pt-Abstand verringert sich von 3,35 auf 2,89 Å, und das Leitungsband ist jetzt nur noch zu 5/6 gefüllt (Abb. 7.15). Der Sprung in der Leitfähigkeit geht über neun Größenordnungen (von 10^{-7} auf $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), also zu metallischen Leitfähigkeiten, die Übergangstemperatur liegt bei 100 K, unterhalb derer die Leitfähigkeiten sehr klein sind.

2.3.4 Zweidimensionale „Verdünnte“ Metalle

Metallisch leitendes Silbersubfluorid Ag_2F entsteht bei der kathodischen Reduktion einer wäßrigen AgF -Lösung als messingfarbiger Niederschlag (*anti*- CdF_2 -Gitter, hcp von I^- -Ionen, O_h -Lücken sind so ausgefüllt, daß jeweils I^- -freie Doppelschichten übrigbleiben, Abb. 7.16).

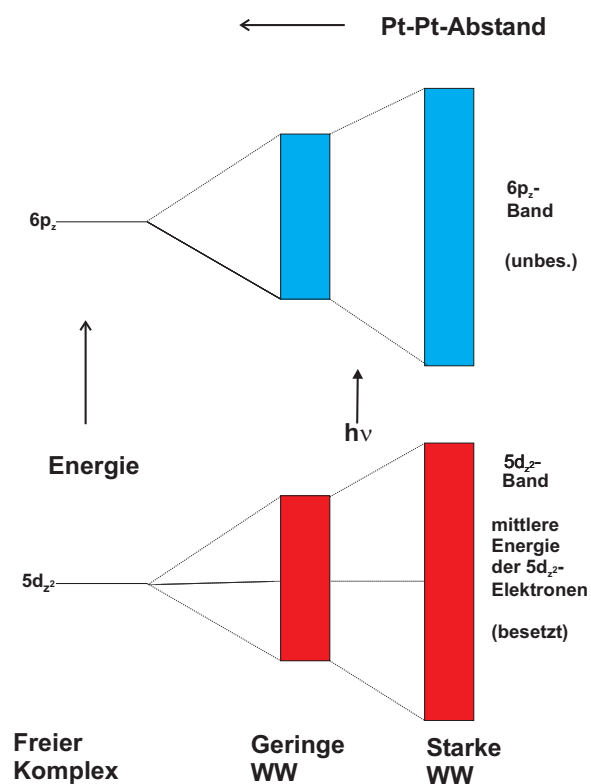


Abb. 2.13. Bandaufspaltung, Lichtabsorption und Abstand in der Kette von Pt-Atomen im MAGNUSSchen Salz.

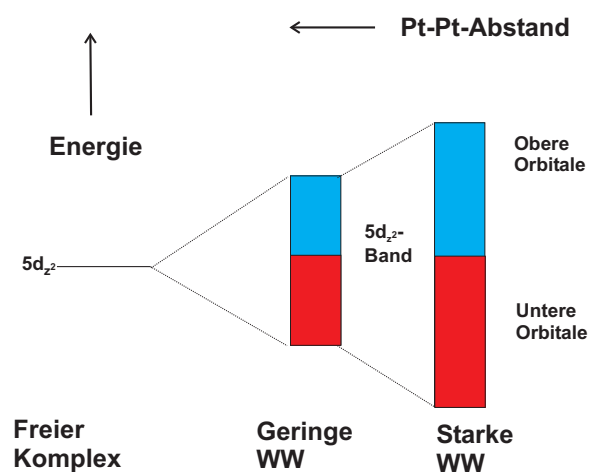


Abb. 2.14. Bandaufspaltung und -besetzung bei partiell oxidierten Metallketten. Die oberen Orbitale, die eine Energie haben, die höher als die des freien 5d_{z²}-Zustandes ist, wirken antibindend. Sind sie nicht mehr besetzt, führt das zu einer Verstärkung der Bindung.

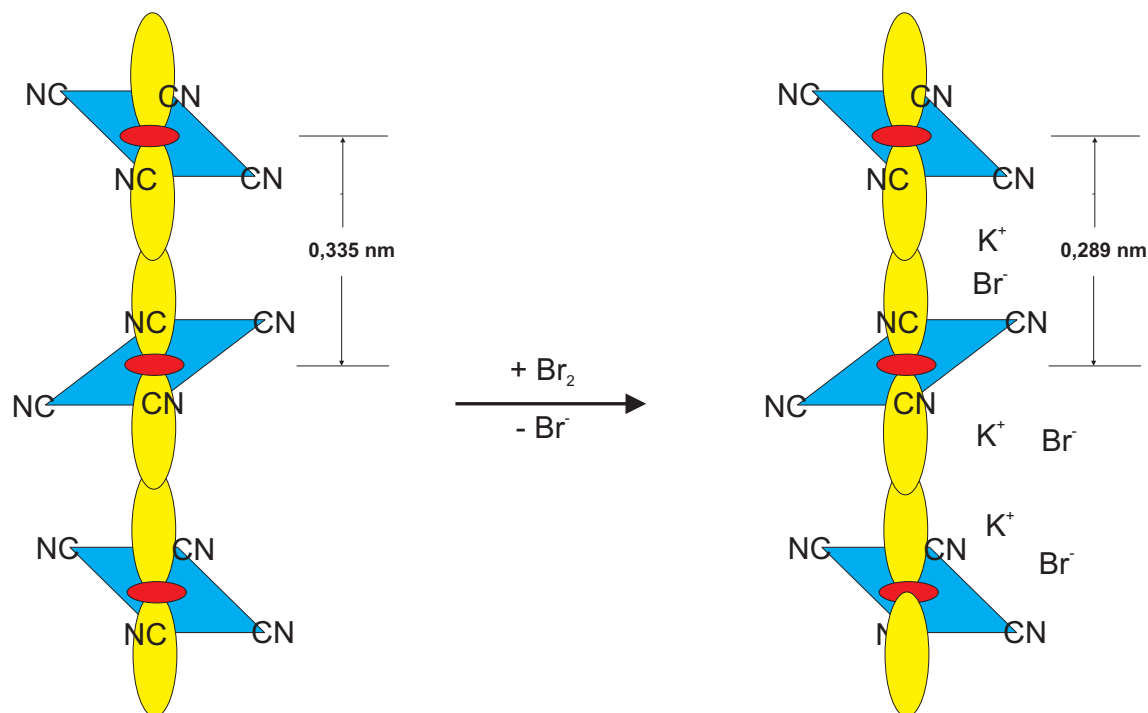


Abb. 2.15. Oxidation der Pt²⁺-Ionen zu Pt^{2,3+} durch elementares Brom führt zur Verkürzung der Pt-Pt-Bindung und einem erheblichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit in z-Richtung: von 10⁻⁷ auf 10² Ω⁻¹cm⁻¹.

2.3.5 Dreidimensionale „Verdünnte“ Metalle

Sehr metallhaltige Vertreter sind Alkalimetallsuboxide mit den Prototypen Rb₉O₂ (*anti*-W₂Cl₉) und Cs₁₁O₃ (*anti*-Nb₃Cl₁₁), in denen die wenigen O²⁻-Ionen als Störung des Metallgitters angesehen werden können, in denen Me-O_h-Systeme die grundlegende Baueinheit bilden, über eine Fläche verknüpft im Rb₉O₂, über zwei im Cs₁₁O₃. Rb₉O₂ existiert als kupferrotes, metallisch leitendes Oxid, so daß man es eigentlich als

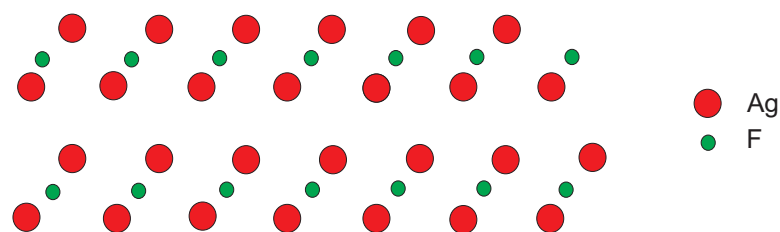


Abb. 2.16. Eine ausgeprägte Schichtstruktur weist die messingfarbene Verbindung Ag₂F auf, die bei der Reduktion einer wäßrigen AgF-Lösung entsteht.



formulieren müßte. Auch Cs_4O ist eine stöchiometrische Verbindung aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung aus Cs_{11}O_3 -Einheiten, in denen Cs-Atome die O_h -Lücken (1 pro O_h) ausfüllen, so daß sich die Stöchiometrie $[\text{Cs}_{11}\text{O}_3]\text{Cs} = \text{Cs}_4\text{O}$ ergibt. Der metallische Bereich zwischen den Tripel- O_h s beträgt 1 Atom/Cluster.

In den verdünnten Metallen werden charakteristische Ionengruppen metallisch miteinander verbunden, wodurch ein System entsteht, das metallische Leitfähigkeit in allen 3 Raumrichtungen zeigt.

2.4 Anorganische Systeme mit Mehrfachbindung

2.4.1 Experimentelle Sachverhalte

Mischt man MoCl_3 mit Alkalimetallchloriden in einem bestimmten Verhältnis und temperiert das Gemisch, kann man eine Verbindung der Stöchiometrie $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ erhalten. Im Vergleich zu den Verbindungen des Typs Cs_3MoCl_6 mit einem von 6 Cl-Atomen oktaedrisch umgebenen Mo-Atom zeigt das **Ligandenfeldspektrum** deutlich anderes Verhalten: es tritt nämlich eine neue Bande auf, die eine WW der beiden d^3 - Mo^{III} -Atome sehr wahrscheinlich erscheinen läßt.

Eine besonders sichere Methode zur Erhärtung eines derartigen Verdachts ist dann die **Messung des magnetischen Moments**, die besonders bei leichten Übergangsmetallen wegen der einigermaßen sauberen RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung der Bahndreh- und Spinnmomente recht zuverlässig ist.

Me-Me-Einfachbindungen in Zweikern-Komplexen zeigen Schwingungsfrequenzen von $150 - 250 \text{ cm}^{-1}$, was Valenzkraftkonstanten von 0,5 bis 1,5 mdyn/Å entspricht:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m_{red.}}}; \quad (7.9)$$

mit D der Valenzkraftkonstanten und $m_{red.}$ der reduzierten Masse des schwingenden Systems; einer Doppelbindung kommt eine Kraftkonstante von etwa 2,7 mdyn/Å zu, während Dreifach- und Vierfachbindungen bei Mo- und Re-Verbindungen Kraftkonstanten zwischen 3,5 und 4,5 mdyn/Å aufweisen.

2.4.2 Auswertung und Diskussion

Eine derartige Berechnung der Eigenresonanzfrequenz und der reduzierten Masse ist mit geringem Aufwand nur bei Zweikern-Komplexen möglich, da bei Mehrkern-Komplexen wegen starker Kopplung von Schwingungen gleichen Symmetrietyps von Me-Me-Bindungen und Me-Liganden-Bindungen eine derartige Analyse sehr aufwendig ist. Auf diese Weise wurde die Dissoziationsenergie einer Re-Re-Vierfachbindung im $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ berechnet.

Die Formulierung als Vierfachbindung erscheint abenteuerlich, jedoch besteht die Notwendigkeit, verschiedene Besonderheiten dieses Systems zu beschreiben (Abbn. 7.17 u. 7.18):

- die außergewöhnlich kurze Re-Re-Bindung: 2,24 Å im Komplex verglichen zu 2,75 Å im Metall und 2,40 – 2,50 Å in den Re₂Cl₉-Spezies und
- die *eclipsed* Konformation.

Das erste Indiz weist auf eine sehr starke Bindung, also eine Mehrfachbindung, hin, während das zweite eine Überwindung der sterischen WW der *eclipsed* Konformation durch Orbitalfaktoren bedeutet. Zählen wir die Elektronen ab: Der Komplex ist zweifach negativ geladen.

2 × 5*d*-Elektronen (Re)

2 × 6*s*-Elektronen (Re)

8 × 3*p*-Elektronen (Cl)

2 Elektronen wg. zweifach negativer Ladung des Komplexes

24 Elektronen

–16 Elektronen (8 Re-Cl-Zweielektronen-Zweizentren-Bindung)

8e₀[–]:

jedes Re-Atom erhält noch 4 Elektronen für 4 Orbitale mit *d*-Charakter. Eines dieser MOs hat σ -Charakter, zwei bilden ein entartetes Paar mit π -Charakter, und das vierte besitzt bzgl. der gemeinsamen vierzähligen Achse der MCl₄-Gruppen δ -Charakter. Bei 8 Elektronen können die 4 bindenden MOs besetzt werden, und die **Vierfachbindung** ist vollendet. Die δ -Komponente behindert die Rotation so stark, daß die *eclipsed* Konformation bevorzugt wird. Die δ -Überlappung ist für diese Konfiguration maximal und geht eindeutig zu Lasten der *staggered* Konformation.

Aus einem einfachen Energieniveauschema, das nach *Extended Hückel* berechnet wurde, geht eine Bindungsenergie von 300 – 400 kcal/Mol oder etwa 20 eV hervor. **Sie wäre damit die stärkste bekannte Bindung** (Abb. 7.19).²

Trotzdem ist jenseits der ersten kurzen Periode lediglich die P-O-Bindungsenergie von 125 kcal/Mol ($\approx 6,5$ eV) von vergleichbarer Größe wie die Vierfachbindungen in Rhenium und Molybdän.

²Dieser Wert mußte einige Jahre später revidiert werden, da aus BIRGE-SPONER-Analysen der Ramanbande der totalsymmetrischen Re-Re-Valenzschwingung, die bis zum 3. Oberton gemessen wurde, sich ergab, daß die Dissoziationsenergie nur ca. 115 – 130 kcal/Mol beträgt, wobei bereits eine Korrektur an der Formel

$$\frac{\overline{\omega_e}}{4x_e} - \frac{\overline{\omega_e}}{2} = D_e \quad (7.10)$$

angebracht ist, da nach dieser Formel berechnete Werte der Dissoziationsenergie i. a. zu hoch ausfallen.

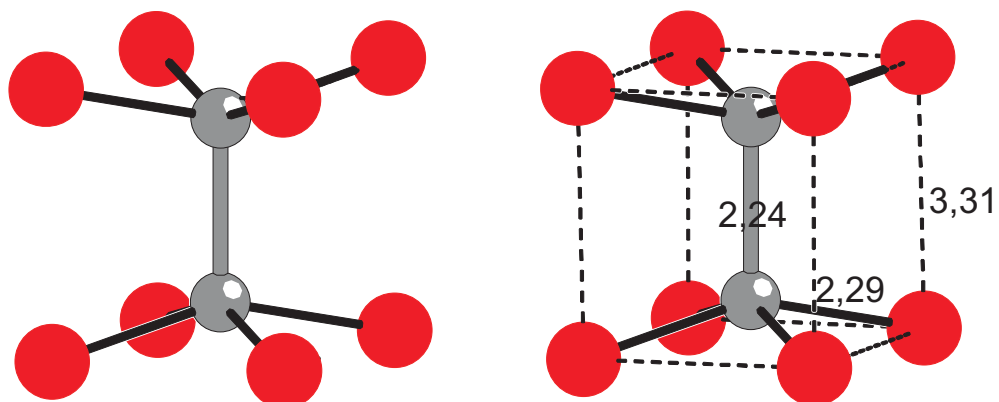


Abb. 2.17. Im $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Komplex liegt eine Vierfachbindung zwischen den beiden Rhenium-Atomen vor. Längenangabe in Å [14].

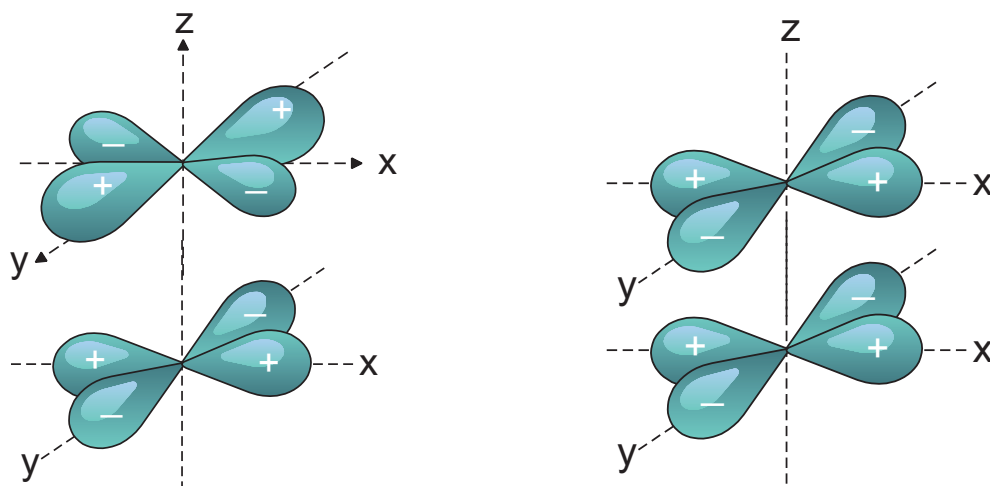


Abb. 2.18. Zwei mögliche Konfigurationen des Re_2Cl_8 -Komplexes. Lks. die „staggered“, re. die „eclipsed“ Konformation.

2.4.3 Strukturanalyse

Bedeutende Beiträge zum Nachweis einer Me-Me-Bindung liefert die RÖNTGEN-Strukturanalyse. Vergleicht man die zweikernigen Komplexe $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ und $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ miteinander, wird aus Ligandenfeldspektren und magnetischen Messungen auf eine Dreifachbindung geschlossen, die sich in einem Zusammenrücken der beiden W-Atome aus den O_h -Zentren manifestiert, während im Cr-Cluster, in dem keine WW der beiden Zentren vorliegt, eine elektrostatische Abstoßung der Cr-Ionen zu einem Auseinanderrücken aus den O_h -Zentren führt. In jenem Fall beobachtet man eine Stauchung

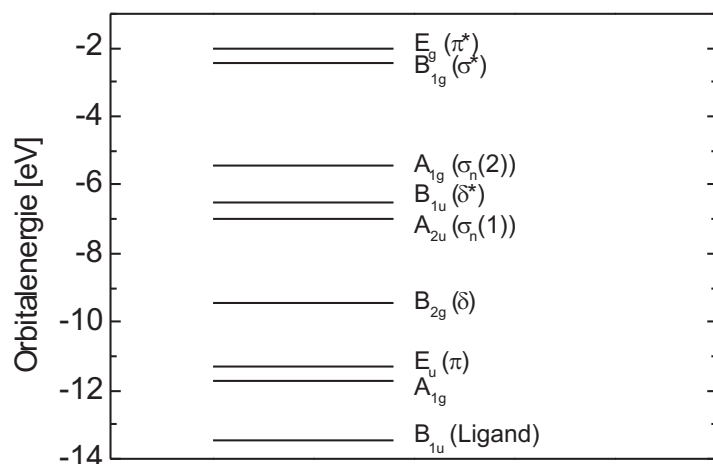


Abb. 2.19. Ein Energienschema nach *Extended Hückel* für die Vierfach-Bindung: 1 σ -, 2 π - und eine δ -Bindung.

der dreizähligen Achse, in diesem Fall eine Streckung. Diese ist beim Rb_9O_2 noch wesentlich ausgeprägter als beim Cr-Cluster. Ist die effektive Ladung des Sauerstoffs noch größer als 2? Schließlich werden keine weiteren Anionen zur Ladungskompensation benötigt!

2.5 Schlußbetrachtung

Sehen wir uns die Eigenschaften der Cluster in der Gesamtschau an, können wir feststellen, daß sie zwischen Metallen und Molekülen stehen:

- Ein Molekül leitet den elektrischen Strom nicht, da ihm hoch delokalisierte, unbesetzte Elektronenniveaus fehlen. Sie sind jedoch im Cluster vorhanden. Es verwundert daher nicht, daß sie ohne großen Energieaufwand Elektronen aufnehmen und abgeben können, ohne daß sich das Gerüst ändert. In bestimmter Anordnung zueinander kann eine hohe anisotrope Leitfähigkeit erreicht werden.
- Moleküle können nicht wie Metalle das Licht vollständig absorbieren, da sie nur über wenige MOs verfügen. Bei Clustern ist dies anders, da sehr viele AOs zu einer dichten Folge von MOs führen, so daß die Absorption sehr vieler dicht benachbarter Wellenlängen aus dem sichtbaren Lichtbereich möglich ist.
- Die Delokalisation der Bindungen in einem Cluster führt zu einer hohen Beweglichkeit der Liganden. So enthält etwa das $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ im Kristall und bei tiefer Temperatur in Lösung 4 verschiedene CO-Gruppen: Brücken-CO-Gruppen sowie terminale CO-Gruppen in 3 verschiedenen Anordnungen. Doch bereits bei Raumtemperatur tauschen alle CO-Gruppen aus; das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt nur noch ein Signal.

Dies und viele analoge Beispiele zeigen, daß die Bindung in Übergangsmetallen nicht so scharf definiert ist. Wie bei Hauptgruppenelementen liegt die Hauptbedeutung darin, daß die **Oberfläche eines Clusters der Oberfläche eines Metalls vergleichbar ist**. Metalle aktivieren CO, H₂ und Olefine im Verlauf katalytischer Prozesse. Dabei sind die kleinen Moleküle auf der Metalloberfläche wirksam. Damit besteht eine weitere Analogie zwischen dem Cluster und dem Metall.

3 Störungsrechnung 1. Ordnung in der HMO-Näherung

3.1 Einführung und Begriffe

Wir beginnen mit einem ungestörten π -Elektronensystem, das durch den HÜCKEL-Operator \mathcal{H} repräsentiert wird, und dessen Eigenfunktionen

$$\psi_i = \sum_{j=1}^n c_{ij} \phi_j \quad (8.1)$$

lauten, aus denen sich die Eigenwerte der Energie zu

$$\varepsilon_i = \int_V \psi_i \mathcal{H} \psi_j \, dV = \sum_{j=1}^n c_{ij} \phi_j \sum_{k=1}^n c_{ik} \phi_k \quad (8.2)$$

ergeben und daraus in dieser Näherung die Werte der Gesamtenergie als Summen der COULOMB-Integrale und Austausch-Integrale:

$$\varepsilon_i = \sum_{j=1}^n c_{ij}^2 \alpha + 2 \sum_{(j \rightarrow k)=1}^n c_{ij} c_{ik} \beta, \quad (8.3)$$

wobei der Index in der zweiten Summe ($j \rightarrow k$) = 1 die benachbarten Zentren enthält, die eine Bindung eingegangen sind — welche das sind, ist erstmal chemische Intuition.

Die Gesamtenergie des π -Systems E_π ist dann nach HÜCKEL gegeben durch die Summe über alle i Zustände, die mit der Besetzungszahl $b_i = 1 \vee 2$ besetzt sind [die glatte Zahl deswegen, weil die Wechselwirkung der Elektronen ja vernachlässigt wird (s. Kap. 3)]:

$$E_\pi = \sum_i^m b_i \varepsilon_i = \sum_{i=1}^m b_i \sum_{j=1}^n c_{ij}^2 \alpha + 2 \sum_{i=1}^m b_i \sum_{(j \rightarrow k)=1}^n c_{ij} c_{ik} \beta. \quad (8.4)$$

Wir bezeichnen die erste Summe als *Ladungsordnung* q_j am j ten Atom und die zweite Summe als *allgemeine Bindungsordnung* zwischen den Atomen j und k , P_{jk} , manchmal auch als π -Bindungsordnung, weil es sich ja nur um die π -Elektronen handelt, die vom HMO-Modell behandelt werden [11] – [13], und wir erhalten eine Gesamtenergie E_π , die additiv aus den um die Ladungsordnung gewichteten COULOMB-Integralen

an den Atomen j sowie aus den um die allgemeine Bindungsordnung P_{jk} gewichteten Austausch-Integralen zwischen den Atomen j und k bestimmt wird:

$$E_\pi = \sum_i^m b_i \varepsilon_i = \sum_{j=1}^n q_j \alpha + \sum_{(j \rightarrow k)=1}^n P_{jk} \beta. \quad (8.5)$$

Dieses System werde durch die Änderung einzelner COULOMB-Integrale α_k an den Stellen k und einzelner Austausch-Integrale β_{kl} zwischen den Zentren k und l um dE gestört. Das totale Differential eines Zustands i lautet

$$d\varepsilon_i = \sum_{j=1}^n q_j d\alpha + \sum_{j=1}^n \alpha dq_j + \sum_{(j \rightarrow k)=1}^n P_{jk} d\beta + \sum_{(j \rightarrow k)=1}^n \beta dP_{jk}. \quad (8.6)$$

Die Terme, bei denen bei konstantem α bzw. konstantem β die Koeffizienten variiert werden, tragen zu dE deswegen nichts bei, weil die ε_i bereits nach dem Variationsprinzip nach den Koeffizienten c_{jk} optimiert wurden.

$d\varepsilon_i$ ist also gegeben durch die beiden Terme

$$d\varepsilon_i = \sum_{j=1}^n q_j d\alpha + \sum_{(j \rightarrow k)=1}^n P_{jk} d\beta. \quad (8.7)$$

und wir erfassen die Variation durch eine Störungsrechnung 1. Ordnung, wobei die Störung so klein sein soll, daß der HÜCKEL-Operator des gestörten Systems durch

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H} + h \quad (8.8)$$

beschrieben werden kann, der auf die Eigenfunktionen ψ_i des ungestörten Systems wirken soll, die ja nach ihren Koeffizienten c_{jk} hin optimiert wurden. Damit ergibt sich folgende Liste der COULOMB- und Austausch-Integrale in der DIRACschen Notation:

$$\langle j|h|k \rangle = \delta\alpha_k \text{ für } j = k, \text{ sonst Null.} \quad (8.9.1)$$

$$\langle j|h|k \rangle = \delta\beta_{j \rightarrow k} \text{ für } j \rightarrow k, \text{ sonst Null.} \quad (8.9.2)$$

Dabei sind also die Zentren j und k benachbart.¹ Damit ergeben sich die Eigenwerte des gestörten Systems zu

$$\varepsilon'_i = \langle i|\mathcal{H}'|i \rangle = \langle i|\mathcal{H}|i \rangle + \langle i|h|i \rangle = \varepsilon_i + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_{ij} c_{ik} \langle j|h|k \rangle. \quad (8.10)$$

Daraus folgt für die COULOMB-Integrale, daß alle Glieder mit Ausnahme derjenigen für $j = k = \mu$ verschwinden:

¹Normalerweise sind das die direkt benachbarten Atome, es ist dann also $j \pm 1 = k$. Wir werden später auch Bindungen zwischen weiter entfernten Atomen zulassen (z. B. im DEWAR-Benzol zwischen den Atomen 1 und 4); womit die Restriktion (8.9.2) dann ihre Allgemeinheit beweist.

$$\varepsilon'_i = \varepsilon_i + c_{i\mu}^2 \alpha_\mu, \quad (8.11)$$

und entsprechend für die Austausch-Integrale, für die alle Glieder mit Ausnahme von $j \rightarrow k = \rho - \sigma$ verschwinden:

$$\varepsilon'_i = \varepsilon_i + c_{ij}c_{ik} \langle j|h|k \rangle + c_{ik}c_{ij} \langle k|h|j \rangle = \varepsilon_i + 2c_{i\rho}c_{i\sigma}\beta_{\rho\sigma}. \quad (8.12)$$

Aus den Gln. (8.11) und (8.12) ergibt sich als Differenz der Eigenwerte des gestörten und des ungestörten Systems:

$$\varepsilon'_i - \varepsilon_i = \Delta\varepsilon_i = c_{i\mu}^2 \alpha_\mu + 2c_{i\rho}c_{i\sigma}\beta_{\rho\sigma}. \quad (8.13)$$

Der erste Term beschreibt die Änderung der Energie durch Substitution eines Atoms (z. B. direkt den Unterschied in der Gesamtenergie des Benzols zu Pyridin oder eher indirekt, wenn die Elektronenaffinität eines C-Atoms durch einen Substituenten verändert wird), der zweite die Änderung der Energie durch Änderung der Bindungsverhältnisse (z. B. den Unterschied zwischen Benzol und DEWAR-Benzol durch eine Bindung zwischen den Atomen 1 + 4 oder die Verdrehung des Bindungswinkels). Der erste Term lautet in differentieller Schreibweise

$$\frac{\partial \Delta\varepsilon_i}{\partial \alpha_\mu} = c_{i\mu}^2, \quad (8.14.1)$$

aufsummiert über alle Orbitale i der Energie ε_i mit b der Besetzung des Orbitals i , die uns die Gesamt- π -Elektronenenergie E_π liefert,

$$\frac{\partial E_\pi}{\partial \alpha_\mu} = \sum_{i=1}^n b_i c_{i\mu}^2 = q_\mu, \quad (8.14.2)$$

in der wir die in Gl. (8.4) definierte *Ladungsordnung* wiederfinden, im zweiten Term

$$\frac{\partial \Delta\varepsilon_i}{\partial \beta_{\rho\sigma}} = 2c_{i\rho}c_{i\sigma}, \quad (8.15.1)$$

aufsummiert für alle Orbitale i der Energie ε_i mit b der Besetzung des Orbitals i

$$\frac{\partial E_\pi}{\partial \beta_{\rho\sigma}} = 2 \sum_{i=1}^n b_i c_{i\rho}c_{i\sigma} = 2P_{\rho\sigma}; \quad (8.15.2)$$

in der hier auftretenden Summe erkennen wir die in Gl. (8.4) definierte *allgemeine Bindungsordnung* $P_{\rho\sigma}$ [13]. Die Störungsrechnung 1. Ordnung liefert uns also die Änderung der Gesamt- π -Elektronenenergie E_π als Funktion der als Veränderliche betrachteten Größen COULOMB-Integral bzw. Austausch-Integral.

In allen Fällen kommt es zu einer Energieabsenkung. Die Störungsrechnung 1. Ordnung liefert prinzipiell einen über den Wert der ungestörten Lösung schießenden Wert, was uns ja schon bei der Berechnung des H_2^+ auffiel. Hier ist das offensichtlich auf das Quadrat in Gl. (8.11) zurückzuführen.

Weder die Ladungs- noch die Bindungsordnung können sich im Rahmen der bisher vorliegenden Prämissen durch irgendwelche Störungen ändern, nur deren Konfiguration an den einzelnen Zentren. Daher muß für die Summe der Ladungsordnungen

$$\sum_{\mu=1}^n q_{\mu} = Z_{\pi} \quad (8.16)$$

die Gesamtzahl der π -Elektronen herauskommen; und die entsprechende Formel für die Bindungsordnung liefert die gesamte Delokalisationsenergie der π -Elektronen

$$2 \sum_{\rho \rightarrow \sigma} P_{\rho \rightarrow \sigma} = X_{\pi}. \quad (8.17)$$

Für ein einfaches aromatisches System, für das alle COULOMB-Integrale $\alpha_{\rho} = \alpha$ gleich und alle Austauschintegrale $\beta_{\rho\sigma} = \beta$ sind, folgt für die Gesamt- π -Elektronenenergie E_{π}

$$E_{\pi} = Z_{\pi}\alpha + X_{\pi}\beta, \quad (8.18)$$

wobei wir wegen der normierten Ladungsdichten

$$q_i = \sum_{\nu=1}^n c_{i\nu}^2 = 1 \quad (8.19)$$

für die Summe Z_{π} einfach

$$Z_{\pi} = \sum_{i=1}^n b_i \quad (8.20)$$

und für die Summe der Bindungsordnungen X_{π} , die Delokalisationsenergie, entsprechend

$$X_{\pi} = \sum_{i=1}^n b_i x_i \quad (8.21)$$

erhalten, woraus mit den Gln. (8.17) und (8.21) noch

$$2 \sum_{\rho \rightarrow \sigma} P_{\rho \rightarrow \sigma} = \sum_{j=i}^n b_j x_j \quad (8.22)$$

folgt. Mit den Gln. (8.20) und (8.22) haben wir zwei Kontrollgleichungen für unsere Optimierungsrechnungen gewonnen.

Beispiel 3.1 Gegeben Ethylen. Verifizieren Sie Gl. (8.22) mittels Gl. (8.15.2)!

Lösung. Es gibt zwei Zentren. Die zweite Hälfte der Gl. (8.15.2) lautet

$$P_{\rho\sigma} = \sum_{i=1}^n b_i c_{i\rho} c_{i\sigma}. \quad (8.23)$$

$$P_{12} = 2 \cdot (0,707 \cdot 0,707) = 1. \quad (8.24)$$

$$X_\pi = 2 \cdot 1 = 2. \quad (8.25)$$

Nach Gl. (8.21) ergibt sich

$$X_\pi = 2 \cdot 1 = 2. \quad (8.26)$$

Die π -Bindungsordnung einer lokalisierten Doppelbindung ist 1. Da in dieser Bindung zwei Elektronen enthalten sind, ist die gesamte Delokalisationsenergie $X_\pi = 2 \beta$.

Beispiel 3.2 Gegeben Benzol. Verifizieren Sie Gl. (8.22) mittels Gl. (8.15.2)!

Lösung. Es gibt sechs Zentren. Die zweite Hälfte der Gl. (8.15.2) lautet ($1/\sqrt{6} = 0,408$):

$$P_{\rho\sigma} = \sum_{i=1}^n b_i c_{i\rho} c_{i\sigma}. \quad (8.27)$$

$$P_{1\rho\sigma} = 2 \cdot (6 \cdot 0,408^2 = 1) = 2. \quad (8.28)$$

$$P_{2\rho\sigma} = 2 \cdot (2 \cdot 0,5^2 = 0,5) = 1. \quad (8.29)$$

$$P_{3\rho\sigma} = 2 \cdot (4 \cdot 0,577 \cdot 0,289 - 2 \cdot 0,289^2 = 0,5) = 1. \quad (8.30)$$

$$X_\pi = 2 \sum_{\rho \rightarrow \sigma}^n = 4 + 2 + 2 = 8. \quad (8.31)$$

Nach Gl. (8.21) ergibt sich die π -Delokalisationsenergie zu

$$X_\pi = 2 \cdot 2 + 2 \cdot 1 + 2 \cdot 1 = 8 \beta, \quad (8.32)$$

sie ist also größer als 3 Ethylen-Einheiten.

Die Störungsrechnung 1. Ordnung geht von einer kleinen Störung aus, mit der der HAMILTON-Operator (hier: der HÜCKEL-Operator) additiv verändert wird. Er wirkt auf die Eigenfunktionen des ungestörten Systems. In der Folge werden die die Energieeigenwerte bestimmenden Werte für das COULOMB- und das Austauschintegral verändert.

3.2 Isokonjugierte Systeme

In vielen Fällen sind Substituenten in ein konjugiertes π -Elektronensystem eingebaut. Hier gilt es, das äquivalente C-Gerüst zu ermitteln, um dann die HÜCKEL-Matrix mit den entsprechenden Störungswerten zu modifizieren. Dabei ist bei einsamen Elektronenpaaren darauf zu achten, wie diese zum C-Gerüst orientiert sind. Nur in der Ebene befindliche Elektronen werden dazu gezählt. So ist das zu Acrolein isokonjugierte C-Gerüst das Butadien, das zu Anilin und Phenol isokonjugierte System das Benzyl-Anion.

Beispiel 3.3 Gegeben das Butadien. Ersetzen Sie eine terminale CH_2 -Gruppe durch ein doppelt gebundenes Stickstoffatom. Setzen Sie die Störung des COULOMB-Integrals mit der Energieeinheit $\frac{1}{2}\beta$ an!

Lösung. Wir stellen nach dem im Kap. 6 dargestellten Verfahren die HÜCKEL-Determinante des Butadiens auf, in der sich die Topologie wiederfindet (Abb. 8.1):

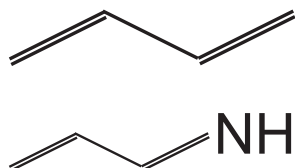


Abb. 3.1. Butadien weist ein konjugiertes Doppelbindungssystem auf. In dem Mono-Aza-butadien wird eine terminale Methylengruppe durch ein doppelt gebundenes N-Atom substituiert, das elektronenziehend wirkt.

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (8.33)$$

die sich nach der Division durch β und dem Ausklammern von $-\frac{\alpha-\varepsilon}{\beta}$ auf

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0 \quad (8.34)$$

vereinfacht. Die Determinante ergibt aufgelöst das Polynom

$$x^4 - x^2 - 1 = 0 \Rightarrow \left(x^2 - \frac{1}{2}\right)^2 = \frac{5}{4}, \quad (8.35)$$

aus der die vier Wurzeln

$$x_{1,4} = \pm 1,618 \wedge x_{2,3} = 0,618 \quad (8.36)$$

resultieren. Damit ergeben sich die Gleichungen für die vier MOs nach

$$\left. \begin{array}{cccc} -x_n c_{n1} & +c_{n2} & 0 & 0 & = 0; \\ c_{n1} & -x_n c_{n2} & +c_{n3} & 0 & = 0; \\ 0 & c_{n2} & -x_n c_{n3} & +c_{n4} & = 0; \\ 0 & 0 & c_{n3} & -x_n c_{n4} & = 0. \end{array} \right\} \quad (8.37)$$

Wir lösen das exemplarisch für das tiefste MO mit der Energie $\varepsilon_1 = 1,618\beta$ und erhalten für Gl. (8.37.1):

$$-1,618 \cdot c_{11} + c_{12} = 0, \quad (8.38)$$

was unter der Annahme $c_{12} = 1$ einen Wert von 0,618 für c_{11} ergibt. Die Gl. (8.37.2) lautet dann

$$0,618 - 1,62 + c_{13} = 0 \Rightarrow c_{13} = 1, \quad (8.39)$$

was wir in die letzte Gleichung

$$1 - 1,618c_{14} = 0 \quad (8.37.4)$$

einsetzen und für c_{14} 0,618 erhalten. Daraus folgt für c_{13} ein Wert von 1.

Die c_{ij} werden normiert. Wir zählen die Werte zusammen (für das unterste MO kommt da 2,77 heraus) und ziehen die Wurzel, was 1,66 ergibt. Durch diesen Wert teilen wir unsere (unnormierten) Linearkoeffizienten c_{ij} ; entsprechend für die anderen MOs:

$$\left. \begin{array}{l} \Psi_4 = +0,372\Phi_1 - 0,602\Phi_2 + 0,602\Phi_3 - 0,372\Phi_4; \\ \Psi_3 = +0,602\Phi_1 - 0,372\Phi_2 - 0,372\Phi_3 + 0,602\Phi_4; \\ \Psi_2 = +0,602\Phi_1 + 0,372\Phi_2 - 0,372\Phi_3 - 0,602\Phi_4; \\ \Psi_1 = +0,372\Phi_1 + 0,602\Phi_2 + 0,602\Phi_3 + 0,372\Phi_4. \end{array} \right\} \quad (8.40)$$

Mit Gl. (8.11) folgt für die Änderung des ersten und des vierten sowie des zweiten und dritten Energieniveaus mit $\Delta\alpha = \frac{1}{2}\beta$ (Abb. 8.2):

$$\left. \begin{array}{l} \Delta\varepsilon_{1,4} = (0,372)^2 \cdot \frac{1}{2}\beta = 0,069\beta; \\ \Delta\varepsilon_{2,3} = (0,602)^2 \cdot \frac{1}{2}\beta = 0,181\beta. \end{array} \right\} \quad (8.41)$$

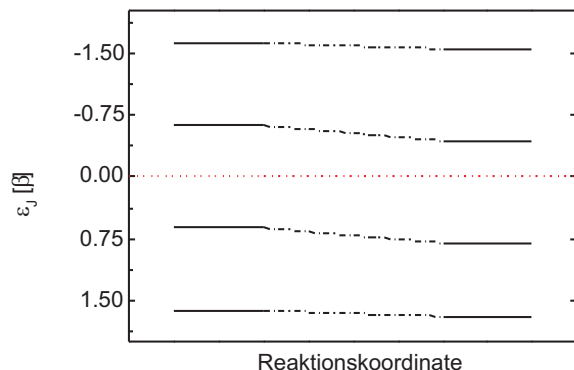


Abb. 3.2. Korrelationsdiagramm für die Substitution einer terminalen Methylengruppe durch ein Stickstoff-Atom im Butadien.

Beispiel 3.4 Gegeben der Benzaldehyd. Suchen Sie das isokonjugierte System und bestimmen Sie mit einer Störungsrechnung 1. Ordnung die korrigierten Orbitalenergien ε_i !

Lösung. Das zum Benzaldehyd isokonjugierte System ist das Styrol (Abb. 8.3). Die Zahl der π -Elektronen Z_π ist 8. Gezählt werden die C-Atome des Phenyl-Kerns von oben (CCW). Dann kommen die Substituenten dran. Das durch O substituierte C-Atom trägt daher die Nummer 8. Wir suchen aus der HÜCKEL-Matrix die entsprechenden Orbitalenergien und HÜCKEL-Koeffizienten:

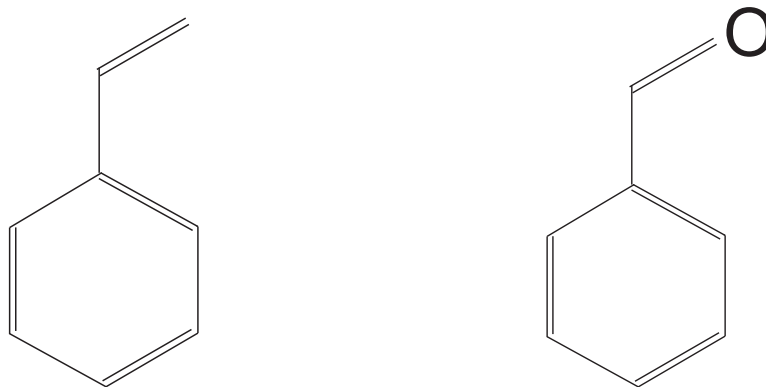


Abb. 3.3. Das Styrol (lks.) ist das zum Benzaldehyd (re.) isokonjugierte π -Elektronensystem. Die zum ausgedehnten π -System senkrecht stehenden, sog. freie π -Elektronenpaare werden nicht berücksichtigt.

	1	2	3	4	5	6	7	8
ε_i	2.136	1.414	1.000	0.662	-0.662	-1.000	-1.414	-2.136
1	.513	-.354	.0	-.334	-0.334	.0	-.354	.513
2	.394	.0	.500	-.308	.308	-.500	.0	-.394
3	.329	.354	.500	.130	.130	.500	.354	.329
4	.308	-.500	.0	.394	-0.394	.0	-.500	-.308
5	.329	-.354	-.500	-.130	.130	-.500	.354	.329
6	.394	-.0	-.500	-.308	.308	.500	.0	-.394
7	.308	-.500	.0	.394	-.394	.0	.500	-.308
8	.144	-.354	.0	.595	.595	.0	-.354	.144

(8.42)

Wir nehmen die HÜCKEL-Koeffizienten und bestimmen nach Gl. (8.11) die Änderungen der Eigenwerte der Energie:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= 2,136\beta + (0,144)^2 \cdot 1,0\beta = 2,157\beta \\ \varepsilon_2 &= 1,414\beta + (0,354)^2 \cdot 1,0\beta = 1,539\beta \\ \varepsilon_3 &= 1\beta + 0^2 \cdot 1,0\beta = 1,000\beta \\ \varepsilon_4 &= 0,662\beta + (0,595)^2 \cdot 1,0\beta = 1,016\beta \\ \varepsilon_5 &= -0,662\beta + (0,595)^2 \cdot 1,0\beta = -0,308\beta \\ \varepsilon_6 &= -1,000\beta + 0^2 \cdot 1,0\beta = -1,000\beta \\ \varepsilon_7 &= -1,414\beta + (0,354)^2 \cdot 1,0\beta = -1,289\beta \\ \varepsilon_8 &= -2,136\beta + (0,144)^2 \cdot 1,0\beta = -2,115\beta \end{aligned}$$

Damit ändert sich die Gesamt- π -Elektronenenergie von $10,424\beta \rightarrow 11,424\beta$.

3.3 Aufgaben und Lösungen

Aufgabe 3.1 Diskutieren Sie für Butadien mit Gl. (8.40) die Begriffe Ladungsordnung und Bindungsordnung für die einzelnen MOs!

Lösung.

- Ladungsordnung [Gl. (8.14.2)]:

$$q_\mu = \sum_{i=1}^n b_i c_{i\mu}^2. \quad (1)$$

Wir summieren für jedes Zentrum die Quadrate der HÜCKEL-Koeffizienten auf und stellen fest, daß die π -Elektronendichte an jedem der vier C-Atome gleich Eins und damit gleich groß ist.

- Bindungsordnung [Gl. (8.15.2)]:

$$P_{\rho\sigma} = \sum_{i=1}^n b_i c_{i\rho} c_{i\sigma}. \quad (2)$$

Es sind die MOs 1 und 2 zu berücksichtigen. Die sind beide mit je zwei Elektronen gefüllt. Wir summieren wieder auf:

$$P_{12} = 2c_{11}c_{12} + 2c_{21}c_{22} = 2(0,37 \cdot 0,60 + 0,60 \cdot 0,37) = 0,89,$$

$$P_{23} = 2c_{12}c_{13} + 2c_{22}c_{23} = 2(0,37 \cdot 0,37 + 0,37 \cdot 0,37) = 0,45,$$

die Bindungsordnung zwischen den Atomen 3 + 4 ist natürlich aus Symmetriegründen so groß wie die zwischen den Atomen 1 + 2. Die π -Bindungsordnung im Ethylen ist Eins. Das ist der Prototyp der Doppelbindung. Je dichter der Wert an Eins liegt, um so höher ist der Doppelbindungscharakter. Nach der HMO-Theorie ist also der Doppelbindungscharakter in der Mitte deutlich geringer als in den terminalen Bindungen, aber der Unterschied ist geringer als in der Valenzstrichschreibweise.

Aufgabe 3.2 Berechnen Sie die Verschiebung der Eigenwerte der Energie, wenn *trans*-Butadien in *cis*-Butadien übergeht. Nehmen Sie dazu an, daß zwischen den Atomen 1 und 4 eine zusätzliche Bindung entsteht! Welches der beiden Moleküle ist stabiler? Was für einen Unterschied in der Elektronenspektroskopie erwarten Sie?

Lösung. In der HMO-Näherung kann eine derartige Fragestellung nur durch Einziehen einer zusätzlichen Bindung bearbeitet werden. Dies geschieht zwischen den Atomen 1 + 4. Mit der Gl. (8.13) werden die Eigenwerte der Energie so modifiziert, indem eine Störung $\delta\beta_{i\rho\sigma}$ angewendet wird. Das bedeutet für die Änderungen des Austauschintegrals und der Energieeigenwerte:

$$\left. \begin{array}{l} \overline{\delta\varepsilon_i} = 2c_{i\rho}c_{i\sigma}\delta\beta \quad \overline{\varepsilon'_i} = \varepsilon + \delta\varepsilon'_i \\ \delta\varepsilon_1 = +0,277\delta\beta \quad \varepsilon'_1 = 1,618\beta - 0,277\delta\beta \\ \delta\varepsilon_2 = -0,725\delta\beta \quad \varepsilon'_2 = 0,618\beta + 0,725\delta\beta \\ \delta\varepsilon_3 = +0,725\delta\beta \quad \varepsilon'_3 = -0,618\beta + 0,725\delta\beta \\ \delta\varepsilon_4 = -0,277\delta\beta \quad \varepsilon'_4 = -1,618\beta - 0,277\delta\beta \end{array} \right\} \quad (1)$$

Das zweite Niveau wird angehoben, das dritte Niveau abgesenkt. Folglich wird die Frequenz des Elektronenübergangs bathochrom verschoben. In Wirklichkeit ist das natürlich die Frage nach der Antiaromatizität des Cyclobutadiens.

Aufgabe 3.3 Das modifizierte COULOMB-Integral für doppelt gebundenen Sauerstoff ist $+1,0\beta$ [15]. Stellen Sie die HÜCKEL-Determinante für Formaldehyd auf und diskutieren Sie das System.

Lösung. Die HÜCKEL-Determinante lautet

$$\begin{vmatrix} -x & 1 \\ 1 & -x+1 \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

mit den Lösungen $E_1 = \alpha + 1,62\beta$ und $E_2 = \alpha - 0,62\beta$. Dabei ist das bindende MO dicht am O des Sauerstoffs, und das antibindende Mo dicht am AO des Kohlenstoffs, so daß folgendes MO-Bild resultiert (Abb. 8.4):

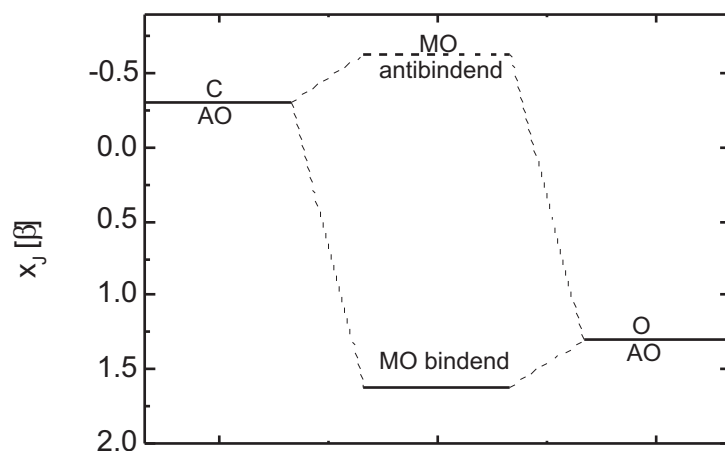


Abb. 3.4. MO-Schema des Formaldehyds mit einer Störungsrechnung 1. Ordnung.

Aufgabe 3.4 Bestimmen Sie das isokonjugierte System des Acroleins und stellen Sie die HÜCKEL-Determinante auf. Der Korrekturwert für das COULOMB-Integral des Sauerstoffs beträgt $+1,0\beta$, das Austauschintegral ist unverändert.

Lösung. Das zum Acrolein isokonjugierte System ist das Butadien (Abb. 8.5).

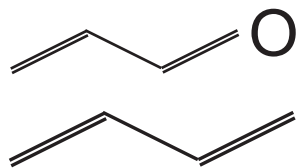


Abb. 3.5. Das Butadien (u.) ist das zum Acrolein (o.) isokonjugierte π -Elektronensystem.

Die HÜCKEL-Determinante lautet

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -x+1 \end{vmatrix} = 0. \quad (1)$$

Wir lösen nach der ersten Zeile auf:

$$-x \cdot (-1)^{1+1} \begin{vmatrix} -x & 1 & 0 \\ 1 & -x & 1 \\ 0 & 1 & -x+1 \end{vmatrix} + (-1)^{2+1} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & -x & 1 \\ 0 & 1 & -x+1 \end{vmatrix} = 0. \quad (2)$$

Das liefert die Gleichung

$$x^4 - x^3 - 3x^2 + 2x + 1 = 0. \quad (2)$$

und die vier Wurzeln $x_1 = 1,875$, $x_2 = 1$, $x_3 = -0,35$, $x_4 = -1,53$, was folgendes Korrelationsdiagramm liefert (Abb. 8.6):

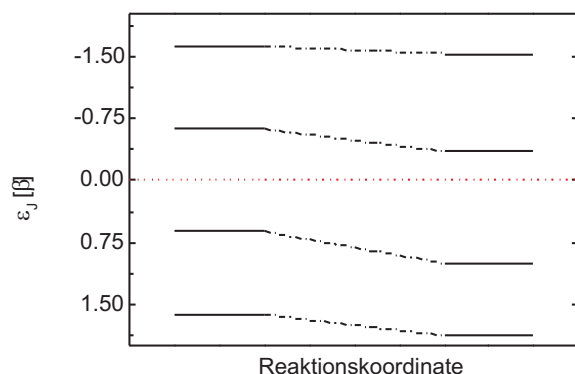


Abb. 3.6. Korrelationsdiagramm für die Substitution einer terminalen Methylengruppe durch ein Sauerstoff-Atom im Butadien zur formalen Erzeugung von Acrolein.

Verwendet man Gl. (8.11), erhält man folgende vier Werte:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= 1,618\beta + (0,372)^2 \cdot 1\beta = 1,756\beta \\ \varepsilon_2 &= 0,618\beta + (0,602)^2 \cdot 1\beta = 0,98\beta \\ \varepsilon_3 &= -0,618\beta + (0,602)^2 \cdot 1\beta = -0,256\beta \\ \varepsilon_4 &= -1,618\beta + (0,372)^2 \cdot 1\beta = -1,48\beta. \end{aligned}$$

Das ist ähnlich wie die exakte Rechnung, aber nicht identisch.

Aufgabe 3.5 Bestimmen Sie das isokonjugierte System des Pyridins und stellen Sie die HÜCKEL-Determinante auf. Bestimmen Sie mit Gl. (8.11) die Eigenwerte der Energie für das gestörte System. Der Korrekturwert für das COULOMB-Integral des Stickstoffs beträgt $+0,5\beta$, das Austauschintegral ist unverändert.

Lösung. Das zum Pyridin isokonjugierte System ist das Benzol (Abb. 8.7).

Die HÜCKEL-Determinante lautet

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -x+0,5 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0. \quad (1)$$

Wir nehmen die für Benzol ausgerechneten Werte aus Kap. 6 und bestimmen nach G. (8.11) die Änderungen der Eigenwerte der Energie nach HÜCKEL:



Abb. 3.7. Das Benzol (lks.) ist das zum Pyridin (re.) isokonjugierte π -Elektronensystem. Das senkrecht stehende, sog. freie π -Elektronenpaar wird nicht berücksichtigt.

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= 2\beta + (0,408)^2 \cdot 0,5\beta = 2,083\beta \\ \varepsilon_2 &= 1\beta + 0^2 \cdot 0,5\beta = 1\beta \\ \varepsilon_3 &= 1\beta + (0,577)^2 \cdot 0,5\beta = 1,166\beta \\ \varepsilon_4 &= -1\beta + (0,577)^2 \cdot 0,5\beta = -0,834\beta \\ \varepsilon_5 &= -1\beta + 0^2 \cdot 0,5\beta = -1\beta \\ \varepsilon_6 &= -2\beta + (0,408)^2 \cdot 0,5\beta = -1,917\beta.\end{aligned}$$

Damit wird die Entartung aufgehoben (Abb. 8.8).

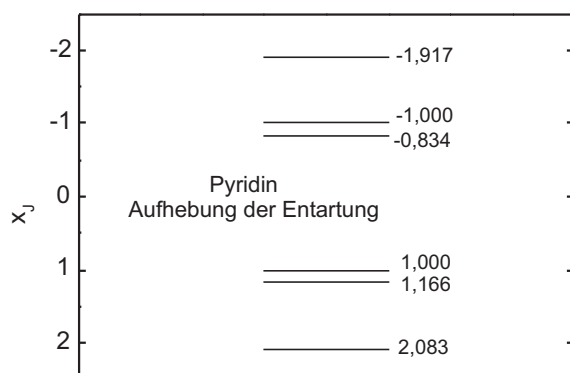


Abb. 3.8. Eigenwerte der Energie für Pyridin. Die Entartung wird durch das Heteroatom aufgehoben.

Aufgabe 3.6 Bestimmen Sie das isokonjugierte System des Anilins und stellen Sie die HÜCKEL-Determinante auf. Bestimmen Sie mit Gl. (8.11) die Eigenwerte der Energie für das gestörte System. Der Korrekturwert für das COULOMB-Integral des Stickstoffs beträgt $+0,5\beta$, das Austauschintegral ist unverändert.

Lösung. Das zum Anilin isokonjugierte System ist das Benzylanion mit $Z_\pi = 8$ (Abb. 8.9).

Die HÜCKEL-Koeffizienten lauten (dabei ist das Atom 1 das an der Spitze, also in Abb. 8.9 re. das N-Atom):

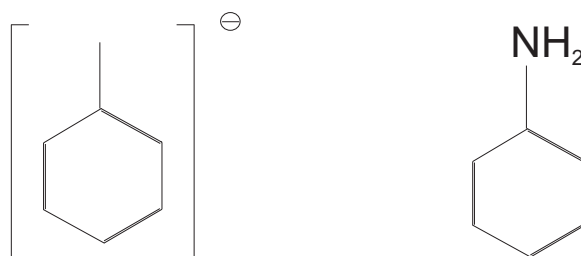


Abb. 3.9. Das Benzyl-Anion (lks.) ist das zum Anilin (re.) isokonjugierte π -Elektronensystem. Das zur σ -Bindung senkrecht stehende p -Elektronenpaar des Stickstoffs steht genauso wie die p -Orbitale der C-Atome des Benzolrings und wird inkludiert, das wieder dazu senkrecht stehende dagegen nicht beachtet.

	1	2	3	4	5	6	7
ε_i	2.101	1.259	1.000	0.000	-1.000	-1.259	-2.101
1	.238	.397	.0	-.756	.0	.397	.238
2	.500	.500	.0	.0	.0	-.500	-.500
3	.406	.116	.500	.378	.500	.116	.406
4	.354	-.354	.500	.0	-.500	.354	-.354
5	.337	-.562	.0	-.378	.0	-.562	.337
6	.354	-.354	-.500	.0	.500	.354	-.354
7	.406	.116	-.500	.378	-.500	.116	.406

Wir nehmen die HÜCKEL-Koeffizienten und bestimmen nach Gl. (8.11) die Änderungen der Eigenwerte der Energie:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= 2,101\beta + (0,238)^2 \cdot 0,5\beta = 2,129\beta \\ \varepsilon_2 &= 1,259\beta + (0,397)^2 \cdot 0,5\beta = 1,338\beta \\ \varepsilon_3 &= 1\beta + 0^2 \cdot 0,5\beta = 1,000\beta \\ \varepsilon_4 &= 0\beta + 0^2 \cdot 0,5\beta = 0\beta \\ \varepsilon_5 &= -1\beta + 0^2 \cdot 0,5\beta = -1\beta \\ \varepsilon_6 &= -1,259\beta + (0,397)^2 \cdot 0,5\beta = -1,180\beta \\ \varepsilon_7 &= -2,101\beta + (0,238)^2 \cdot 0,5\beta = -2,073\beta. \end{aligned}$$

Damit ändert sich die Gesamt- π -Elektronenenergie von $8,721\beta \rightarrow 8,934\beta$.

Aufgabe 3.7 Bestimmen Sie das isokonjugierte System des Phenols und stellen Sie die HÜCKEL-Determinante auf. Bestimmen Sie mit Gl. (8.11) die Eigenwerte der Energie für das gestörte System. Der Korrekturwert für das COULOMB-Integral des Sauerstoffs beträgt $+1,0\beta$, das Austauschintegral ist unverändert.

Lösung. Das zum Phenol isokonjugierte System ist das Benzylanion mit $Z_\pi = 8$ (Abb. 8.10).

Die HÜCKEL-Koeffizienten lauten (dabei ist das Atom 1 das an der Spitze, also in Abb. 8.10 re. das O-Atom):

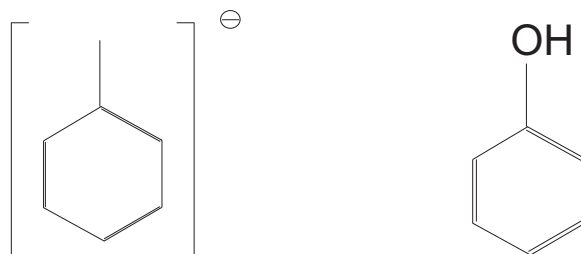


Abb. 3.10. Das Benzyl-Anion (lks.) ist das zum Anilin (re.) isokonjugierte π -Elektronensystem. Ein π -Elektronenpaar des Sauerstoffs wird dabei inkludiert, das zweite, dazu orthogonale, aber nicht beachtet.

	1	2	3	4	5	6	7
ε_i	2.101	1.259	1.000	0.000	-1.000	-1.259	-2.101
1	.238	.397	.0	-.756	.0	.397	.238
2	.500	.500	.0	.0	.0	-.500	-.500
3	.406	.116	.500	.378	.500	.116	.406
4	.354	-.354	.500	.0	-.500	.354	-.354
5	.337	-.562	.0	-.378	.0	-.562	.337
6	.354	-.354	-.500	.0	.500	.354	-.354
7	.406	.116	-.500	.378	-.500	.116	.406

Wir nehmen die HÜCKEL-Koeffizienten und bestimmen nach Gl. (8.11) die Änderungen der Eigenwerte der Energie:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= 2,101\beta + (0,238)^2 \cdot 1,0\beta = 2,158\beta \\ \varepsilon_2 &= 1,259\beta + (0,397)^2 \cdot 1,0\beta = 1,417\beta \\ \varepsilon_3 &= 1\beta + 0^2 \cdot 1,0\beta = 1,000\beta \\ \varepsilon_4 &= 0\beta + 0^2 \cdot 1,0\beta = 0\beta \\ \varepsilon_5 &= -1\beta + 0^2 \cdot 1,0\beta = -1\beta \\ \varepsilon_6 &= -1,259\beta + (0,397)^2 \cdot 1,0\beta = -1,101\beta \\ \varepsilon_7 &= -2,101\beta + (0,238)^2 \cdot 1,0\beta = -2,044\beta. \end{aligned}$$

Damit ändert sich die Gesamt- π -Elektronenenergie von $8,721\beta \rightarrow 9,15\beta$.

Aufgabe 3.8 Bestimmen Sie das isokonjugierte System des *p*-Chinons und stellen Sie die HÜCKEL-Determinante auf. Bestimmen Sie mit Gl. (8.11) die Eigenwerte der Energie für das gestörte System. Der Korrekturwert für das COULOMB-Integral des Sauerstoffs beträgt $+1,0\beta$, das Austauschintegral ist unverändert.

Lösung. Das zum *p*-Chinon isokonjugierte System ist das *p*-Chinodimethan mit $Z_\pi = 8$ (Abb. 8.11).

Die HÜCKEL-Koeffizienten lauten (dabei ist das Atom 1 das an der Spitze, also in Abb. 8.11 re. die O-Atome die Atome 7 + 8):

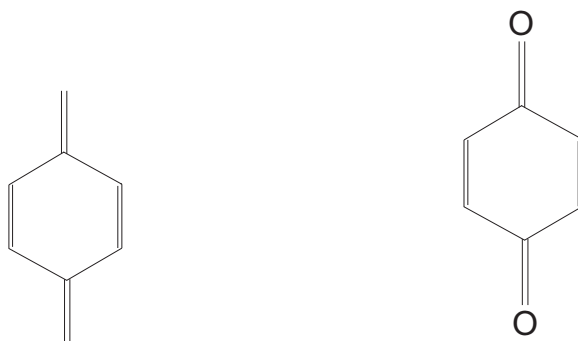


Abb. 3.11. Das Chinodimethan (lks.) ist das zum Chinon (re.) isokonjugierte π -Elektronensystem. Jeweils ein π -Elektronenpaar des Sauerstoffs wird dabei inkludiert, das zweite, dazu orthogonale, aber nicht beachtet.

	1	2	3	4	5	6	7	8
ε_i	2.170	1.481	1.000	0.311	-0.311	-1.000	-1.481	-2.170
1	.432	.530	.0	-.179	.179	.0	-.530	-.432
2	.370	.214	.500	.260	.260	.500	.214	.370
3	.370	-.214	.500	.260	-.260	-.500	.214	-.370
4	.432	-.530	.0	-.179	-.179	.0	-.530	.432
5	.370	-.214	-.500	.260	-.260	.500	.214	-.370
6	.370	.214	-.500	.260	.260	-.500	.214	.370
7	.199	.358	.0	-.576	-.576	.0	.358	.199
8	.199	-.358	.0	-.576	.576	.0	.358	-.199

(1)

Wir nehmen die HÜCKEL-Koeffizienten und bestimmen nach Gl. (8.11) die Änderungen der Eigenwerte der Energie, wobei natürlich aus Symmetriegründen die beiden terminalen Substituenten gleiche absolute Werte haben müssen:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= 2,170\beta + 2 \cdot (0,199)^2 \cdot 1,0\beta = 2,249\beta \\ \varepsilon_2 &= 1,481\beta + 2 \cdot (0,358)^2 \cdot 1,0\beta = 1,737\beta \\ \varepsilon_3 &= 1\beta + 2 \cdot 0^2 \cdot 1,0\beta = 1,000\beta \\ \varepsilon_4 &= 0,311\beta + 2 \cdot (0,576)^2 \cdot 1,0\beta = 0,975\beta \\ \varepsilon_5 &= -0,311\beta + 2 \cdot (0,576)^2 \cdot 1,0\beta = 0,332\beta \\ \varepsilon_6 &= -1,000\beta + 2 \cdot 0^2 \cdot 1,0\beta = -1,000\beta \\ \varepsilon_7 &= -1,481\beta + 2 \cdot (0,358)^2 \cdot 1,0\beta = -1,225\beta \\ \varepsilon_8 &= -2,170\beta + 2 \cdot (0,199)^2 \cdot 1,0\beta = -2,091\beta. \end{aligned}$$

Damit ändert sich die Gesamt- π -Elektronenenergie von $9,925\beta \rightarrow 11,922\beta$, und wir erhalten folgendes Korrelationsdiagramm, bei dem die strake Veränderung der beiden Frontier-Orbitale auffällt, des HOMO und des LUMO (Abb. 8.12).

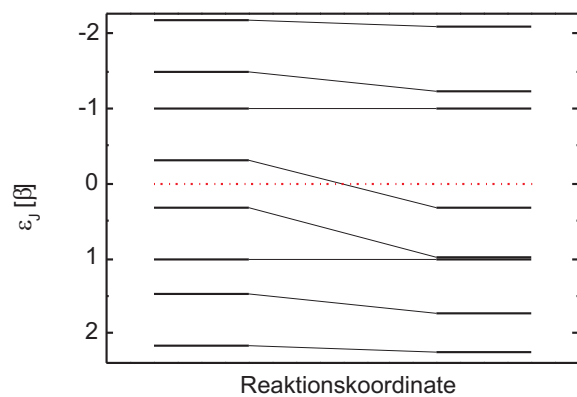


Abb. 3.12. Korrelationsdiagramm für die Substitution zweier terminaler Methylengruppen durch Sauerstoff im *p*-Chinodimethan.

4 Störungsrechnung 2. Ordnung in der HMO-Näherung

In der Störungsrechnung 1. Ordnung verwenden wir die MOs des ungestörten Systems, um die Eigenwerte der Energie mit einem modifizierten HÜCKEL-Operator \mathcal{H} zu lösen. In der nächsten Iteration werden nun auch die MOs durch eine Linearkombination von MOs des ungestörten Systems modifiziert, mit denen dann wiederum die Eigenwerte der Energie angepaßt werden.

4.1 Gestörte Zustände

Wir wählen ein System mit einer symmetrischen Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände und interessieren uns besonders für das HOMO¹ und das LUMO² (Abb. 9.1) mit

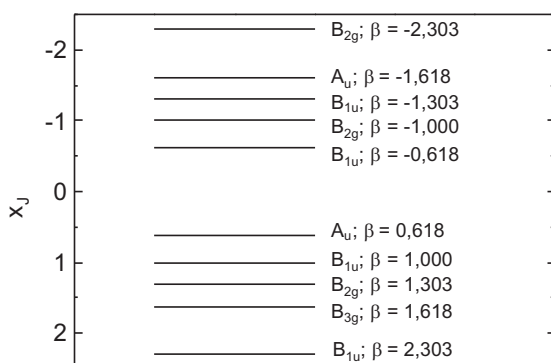


Abb. 4.1. Das Termschema des Naphthalins. Das Gap zwischen den Zuständen A_u und B_{1u} beträgt $1,236 \beta$. Der oberste besetzte Zustand wird als HOMO, der unterste unbesetzte Zustand dagegen als LUMO bezeichnet.

den Energien

$$\varepsilon_B = \alpha + x_B \beta \quad (9.1.1)$$

$$\varepsilon_A = \alpha + x_A \beta \quad (9.1.2)$$

¹Highest Occupied Molecular **O**rbital

²Lowest Unoccupied Molecular **O**rbital

sowie den zugehörigen MOs

$$\Psi_B = \sum_{\mu=1}^n c_{B\mu} \Phi_{\mu}, \quad (9.2.1)$$

und

$$\Psi_A = \sum_{\mu=1}^n c_{A\mu} \Phi_{\mu}, \quad (9.2.2)$$

wobei die beiden das Gap definierenden Energien dicht beieinanderliegen sollen. Nun definieren wir unseren Störoperator wie in Gl. (8.8) nach

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H} + h, \quad (9.3)$$

durch den die Eigenwerte der Energie ε_i verändert werden nach

$$\delta^{(1)} \varepsilon_B = \langle \Psi_B | h | \Psi_B \rangle, \quad (9.4.1)$$

$$\delta^{(1)} \varepsilon_A = \langle \Psi_A | h | \Psi_A \rangle. \quad (9.4.2)$$

Wenn wir die Eigenfunktionen des gestörten Systems als Linearkombinationen der orthonormalen Eigenfunktionen (9.2) des ungestörten Systems darstellen:

$$\Psi'_i = a_B \Psi_B + a_A \Psi_A, \quad (9.5)$$

dann werden die Amplitudenkoeffizienten der Wellenfunktionen des gestörten Systems nach dem in Abschn. 5.4 beschriebenen Verfahren mit der Säkulardeterminante

$$\begin{vmatrix} \mathbf{H}'_{BB} - \varepsilon' & \mathbf{H}'_{BA} \\ \mathbf{H}'_{AB} & \mathbf{H}'_{AA} - \varepsilon' \end{vmatrix} = 0. \quad (9.6)$$

bestimmt, wobei ε' die Eigenwerte des gestörten Systems sind. Die Elemente der Determinante sind

$$\mathbf{H}'_{BB} = \langle \Psi_B | \mathcal{H}' | \Psi_B \rangle = \langle \Psi_B | \mathcal{H} | \Psi_B \rangle + \langle \Psi_B | h | \Psi_B \rangle = \varepsilon_B + \delta^{(1)} \varepsilon_B. \quad (9.7.1)$$

$$\mathbf{H}'_{AA} = \langle \Psi_A | \mathcal{H}' | \Psi_A \rangle = \langle \Psi_A | \mathcal{H} | \Psi_A \rangle + \langle \Psi_A | h | \Psi_A \rangle = \varepsilon_A + \delta^{(1)} \varepsilon_A. \quad (9.7.2)$$

$$\mathbf{H}'_{BA} = \mathbf{H}'_{AB} = \langle \Psi_B | \mathcal{H}' | \Psi_A \rangle = \langle \Psi_B | \mathcal{H} | \Psi_A \rangle + \langle \Psi_B | h | \Psi_A \rangle = \langle \Psi_B | h | \Psi_A \rangle. \quad (9.7.3)$$

Setzen wir die Elemente aus (9.7) in die Determinante ein, erhalten wir

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_B + \delta^{(1)} \varepsilon_B - \varepsilon' & \mathbf{H}'_{BA} \\ \mathbf{H}'_{BA} & \varepsilon_A + \delta^{(1)} \varepsilon_A - \varepsilon' \end{vmatrix} = 0. \quad (9.8)$$

4.1.1 Näherungslösung

Nach Voraussetzung sollen sich die Störungen in engen Grenzen bewegen, so daß sich die ε'_i nur wenig von den Original-Eigenwerten ε_i unterscheiden werden:

$$\varepsilon'_B = \varepsilon_B + \delta\varepsilon_B, \quad (9.9)$$

so daß die Säkular determinante nach

$$\begin{vmatrix} \delta^{(1)}\varepsilon_B - \delta\varepsilon^B & \mathbf{H}'_{BA} \\ \mathbf{H}'_{BA} & \varepsilon_A - \varepsilon_B + \delta^{(1)}\varepsilon_A - \delta\varepsilon_B \end{vmatrix} = 0 \quad (9.10)$$

modifiziert wird. Da nach Voraussetzung sowohl $\varepsilon_A \gg \delta^{(1)}\varepsilon_A$ wie auch $\varepsilon_B \gg \delta\varepsilon_B$, wird die Determinante zu

$$\begin{vmatrix} \delta^{(1)}\varepsilon_B - \delta\varepsilon^B & \mathbf{H}'_{BA} \\ \mathbf{H}'_{BA} & \varepsilon_A - \varepsilon_B \end{vmatrix} = 0 \quad (9.11)$$

vereinfacht, die linear in der Unbekannten $\delta\varepsilon_B$ ist:

$$\delta\varepsilon_B = \delta^{(1)}\varepsilon_B + \frac{(\mathbf{H}'_{BA})^2}{\varepsilon_B - \varepsilon_A}. \quad (9.12)$$

Dabei wird der Summand

$$\frac{(\mathbf{H}'_{BA})^2}{\varepsilon_B - \varepsilon_A} = \delta^{(2)}\varepsilon_B \quad (9.13)$$

als **Störung 2. Ordnung** des Eigenwerts ε_B bezeichnet:

$$\delta\varepsilon_B = \delta^{(1)}\varepsilon_B + \delta^{(2)}\varepsilon_B. \quad (9.14)$$

Beispiel 4.1 Im Ethylen-Molekül soll ein Substituent das Elektronensystem induktiv stören. Wie groß sind die Störungen in 1. und 2. Ordnung?

Lösung. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen des ungestörten Moleküls lauten

$$\begin{aligned} \varepsilon_B &= \alpha + \beta & \Psi_B &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 + \Phi_2) \\ \varepsilon_A &= \alpha - \beta & \Psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 - \Phi_2) \end{aligned} = 0, \quad (9.15)$$

Die Störung ist einfach mit

$$\delta\alpha_1 = \langle \Phi_1 | h | \Phi_1 \rangle = h_1\beta \quad (9.16)$$

ein Vielfaches des Austauschintegrals β . Damit erhalten wir für die Matrixelemente

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}'_{\text{BB}} &= \langle \Psi_{\text{B}} | \mathcal{H} + h | \Psi_{\text{B}} \rangle \\
&= \varepsilon_{\text{B}} + \frac{1}{2} \{ \langle \Phi_1 | h | \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_1 | h | \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_2 | h | \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_2 | h | \Phi_2 \rangle \} \\
&= \varepsilon_{\text{B}} + \frac{1}{2} h_1 \beta = \alpha + \left(1 + \frac{h_1}{2} \right) \beta; \\
\mathbf{H}'_{\text{AA}} &= \langle \Psi_{\text{A}} | \mathcal{H} + h | \Psi_{\text{A}} \rangle \\
&= \varepsilon_{\text{A}} + \frac{1}{2} \{ \langle \Phi_1 | h | \Phi_1 \rangle - \langle \Phi_1 | h | \Phi_2 \rangle - \langle \Phi_2 | h | \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_2 | h | \Phi_2 \rangle \} \quad (9.17) \\
&= \varepsilon_{\text{A}} + \frac{1}{2} h_1 \beta = \alpha + \left(-1 + \frac{h_1}{2} \right) \beta; \\
\mathbf{H}'_{\text{BA}} &= \mathbf{H}'_{\text{AB}} \\
&= \langle \Psi_{\text{B}} | \mathcal{H} + h | \Psi_{\text{A}} \rangle \\
&= \frac{1}{2} h_1 \beta.
\end{aligned}$$

Damit wird die Säkulardeterminante

$$\begin{vmatrix} \alpha + \left(1 + \frac{h_1}{2} \right) \beta - \varepsilon' & \frac{h_1}{2} \beta \\ \frac{h_1}{2} \beta & \alpha + \left(-1 + \frac{h_1}{2} \right) \beta - \varepsilon' \end{vmatrix} = 0 \quad (9.18)$$

Wir erinnern uns an die Definition von $-x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$ in der HÜCKEL-Matrix und substituieren entsprechend $-x' = \frac{\alpha - \varepsilon'}{\beta}$

$$\begin{vmatrix} \left(1 + \frac{h_1}{2} \right) - x' & \frac{h_1}{2} \\ \frac{h_1}{2} & \left(-1 + \frac{h_1}{2} \right) \beta - x' \end{vmatrix} = 0 \quad (9.19)$$

mit den Lösungen

$$\varepsilon' = \alpha + x' \beta = \alpha + \left(\frac{h_1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{h_1}{2} \right)^2 + 1} \right) \beta. \quad (9.20)$$

Identifiziert man aus der Gl. (9.14)

$$\delta \varepsilon_{\text{B}} = \delta^{(1)} \varepsilon_{\text{B}} + \delta^{(2)} \varepsilon_{\text{B}} \quad (9.14)$$

die beiden Beiträge zu

$$\begin{aligned}
\delta^{(1)} \varepsilon_{\text{B}} &= \mathbf{H}'_{\text{BB}} - \varepsilon_{\text{B}} = \alpha + \left(1 + \frac{h_1}{2} \right) \beta - (\alpha + \beta) = \frac{h_1}{2} \beta \\
\delta^{(1)} \varepsilon_{\text{A}} &= \mathbf{H}'_{\text{BB}} - \varepsilon_{\text{A}} = \alpha + \left(-1 + \frac{h_1}{2} \right) \beta - (\alpha - \beta) = \frac{h_1}{2} \beta \\
\delta^{(2)} \varepsilon_{\text{B}} &= \frac{(\mathbf{H}'_{\text{AB}})^2}{\varepsilon_{\text{B}} - \varepsilon_{\text{A}}} = \frac{\left(\frac{h_1}{2} \right)^2}{(\alpha + \beta) - (\alpha - \beta)} = \frac{h_1^2}{8} \beta, \\
\delta^{(2)} \varepsilon_{\text{A}} &= \frac{(\mathbf{H}'_{\text{AB}})^2}{\varepsilon_{\text{A}} - \varepsilon_{\text{B}}} = \frac{\left(\frac{h_1}{2} \right)^2}{(\alpha - \beta) - (\alpha + \beta)} = -\frac{h_1^2}{8} \beta
\end{aligned} \quad (9.21)$$

ist evident (Abb. 9.2):

1. Die Störung in 1. Ordnung führt bei einem elektronenziehenden Substituenten (α wird um eine bestimmte Größe β vergrößert, $-I$ -Effekt) zu einer Energieabsenkung des bindenden und des antibindenden Zustands, d. h. der antibindende Zustand ist weniger stark negativ angehoben; der energetische Abstand wird also verringert.

- Die Störung in 1. Ordnung führt bei einem elektronenschiebenden Substituenten (α wird um eine bestimmte Größe β erniedrigt) zu einer Energieerhöhung des bindenden und des antibindenden Zustands, der energetische Abstand bleibt im Rahmen der HMO-Näherung gleich.
- Die Störung 2. Ordnung ist bedeutend kleiner, da h sowieso klein gegenüber \mathcal{H} sein soll. Sie ist wegen ihrer quadratischen Abhängigkeit unabhängig vom Vorzeichen der Störung. Der bindende Zustand wird weiter abgesenkt, der antibindende Zustand dagegen in negativer Richtung weiter angehoben; der energetische Abstand erhöht sich.

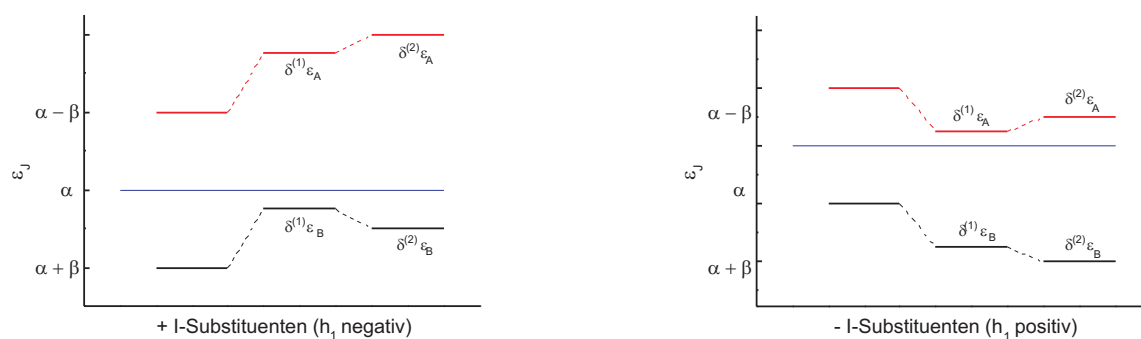


Abb. 4.2. Energieniveau-Schema der Störungsrechnung 2. Ordnung: +I-Substituenten, die dem π -Elektronensystem Elektronen zuschieben, wirken destabilisierend, dem π -System entziehende -I-Substituenten dagegen stabilisierend.

4.2 Polarisierbarkeiten

Wir fragen, inwieweit Ladungsordnung und Bindungsordnung durch eine Änderung des COULOMB-Integrals bzw. des Austausch-Integrals beeinflusst werden. Da beide Ableitungen der Gesamtenergie nach dem COULOMB-Integral bzw. dem Austausch-Integral darstellen [s. Gln. (8.14.2/15.2)], handelt es sich um die zweiten Ableitungen nach α bzw. β .

Wir definieren folgende Ableitungen der Ladungsordnung

$$\frac{\partial q_\nu}{\partial \alpha_\mu} = \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_\mu \partial \alpha_\mu} = \frac{\partial q_\mu}{\partial \alpha_\nu} = \pi_{\mu\nu} \quad (9.1)$$

und bezeichnen $\pi_{\mu\nu}$ als Atom/Atom-Polarisierbarkeit [8]. Wir sehen, daß die Änderung des COULOMB-Integrals an der Stelle μ die gleiche Änderung der π -Elektronendichte am Atom ν erzeugt wie umgekehrt eine Änderung des COULOMB-Integrals am Atom ν eine Änderung der Elektronendichte am Atom μ verursachen würde.

Wie beeinflusst eine Änderung des Austausch-Integrals an der Bindung $\rho - \sigma$ die Ladungsordnung am Atom μ ?

$$\pi_{\mu,\rho\sigma} = \frac{\partial q_\nu}{\partial \beta_{\rho\sigma}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_\mu \partial \beta_{\rho\sigma}}, \quad (9.2)$$

was Atom/Bindungs-Polarisierbarkeit genannt wird.

4.3 Aufgaben und Lösungen

Aufgabe 4.1 Berechnen Sie die Verschiebung der Eigenwerte der Energie, wenn *trans*-Butadien in *cis*-Butadien übergeht. Nehmen Sie dazu an, daß zwischen den Atomen 1 und 4 eine zusätzliche Bindung entsteht! Welches der beiden Moleküle ist stabiler? Was für einen Unterschied in der Elektronenspektroskopie erwarten Sie?

5 Hartree-Fock-Verfahren

5.1 Einleitung

Bei der Betrachtung der komplexeren Systeme H_2^+ und He, die wir mit den Eigenfunktionen des ungestörten H-Atoms angingen, haben wir an Hand der Diskussion um das Überlappungsintegral gesehen, daß diese Funktionen sich unter dem Einfluß der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung verändern müssen. Das geht aus dem Virialsatz hervor und aus der Unbestimmtheitsrelation (s. Kap. IV). Wir müssen also die exakten Eigenfunktionen unter dem Einfluß der *Elektronenkorrelation*, der Abstoßung der Elektronen untereinander, in sog. *Basissätze* entwickeln.

Die so veränderten Eigenfunktionen sollten dann zu einer besseren und schnelleren Übereinstimmung der berechneten Eigenwerte der Energie mit den experimentellen Werten führen. Diese zuerst von HARTREE und FOCK propagierte Methode, die Elektronenkorrelation durch einen mittelnden Ansatz jeweils paarweise aufgespaltener Wechselwirkungen bis zur Konvergenz iterierender Schleifen (Methode des **S**elf **C**onsistent **F**ield) zu bestimmen, ist nur erfolgsorientiert und durch das Ergebnis zu rechtfertigen; sie ist kein prinzipieller Ansatz, um die SCHRÖDINGER-Gleichung exakt zu lösen, gleichgültig, wie groß der Basissatz auch gewählt werden mag.

5.2 Vorgehensweise

1. Die zu komponierende Eigenfunktion einer bestimmten Elektronenkonfiguration ist ein Produkt aus Einelektronen-Funktionen

$$\Psi = \psi_1 \psi_2, \dots, \psi_n, \quad (10.1)$$

die voneinander linear unabhängig sein sollen, und das effektive Potential Φ_i^{eff} ist zusammengesetzt aus einem Kernpotential (für ein Atom) bzw. aus einer Summe von Atomkernen (für ein Molekül) und der Summe aus den abstoßenden, paarweise betrachteten Wechselwirkungen der einzelnen Elektronen untereinander. Zwischen Elektron 1 und Elektron 2 wäre also die statische Wechselwirkung

$$E = \frac{e_0^2}{r}. \quad (10.2)$$

Tatsächlich ist sie aber

$$E = e_0 \int_0^\infty \frac{\rho_2(r_2)}{r_{12}} dr_2, \quad (10.3.1)$$

bzw. in der BORNschen Näherung

$$E = e_0^2 \int_0^\infty \frac{|\psi_2(r_2)|^2}{r_{12}} dr_2 \quad (10.3.2)$$

und das Potential des Elektrons 1 in der Gesamtheit der Wechselwirkung zwischen den Elektronen von $j = 2$ bis $j = n$:

$$\Phi_1^{\text{eff}} = -\frac{Ze_0}{r_1} + e_0 \sum_{j=2}^n \int \frac{|\psi_j(r_j)|^2}{r_{1j}} dr_j. \quad (10.4)$$

Dabei wird das Elektron 1 als ruhend betrachtet, die Elektronen j dagegen als Ladungswolke verschmiert, die als Integrale über die Ortskoordinate r_{1j} bezeichnet werden (*mean field approximation*). Durch die Integration über die Koordinate j wird diese eliminiert, und der HAMILTON-Operator wird wieder ein *Einteilchen-Operator*, der nur noch von r_1 abhängt.

Für Moleküle, die mehrere Atomkerne aufweisen, und die als ruhend gegenüber den Elektronen betrachtet werden (sog. *Born-Oppenheimer-Näherung*), ist eine zweite Summation erforderlich:

$$\Phi_1^{\text{eff}} = -\sum_{A=1}^N \frac{Ze_0}{r_{A1}} + e_0 \sum_{j=2}^n \int \frac{|\psi_j(r_j)|^2}{r_{1j}} dr_j. \quad (10.5)$$

Damit wird der HAMILTON-Operator in atomaren Einheiten

$$\mathbf{H}_1 = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Ze_0}{r_{A1}} + e_0 \sum_{j=2}^n \int \frac{|\psi_j(r_j)|^2}{r_{1j}} dr_j. \quad (10.6)$$

2. Mit diesem Potential wird der Eigenwert der Energie des Elektrons 1 mit der Einelektronen-SCHRÖDINGER-Gleichung berechnet:

$$E_1 \psi_1 = \mathbf{H}_1 \psi_1. \quad (10.7)$$

3. Diese Prozedur wird für alle Elektronen wiederholt, wobei der HAMILTON-Operator die Summe der paarweisen Wechselwirkungen $j \neq i$ ist und auf die jeweils j te Eigenfunktion wirkt:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Ze_0}{r_{iA}} + e_0 \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \int \frac{|\psi_j(r_j)|^2}{r_{ij}} dr_j : \quad (10.8)$$

bis die einzelnen Funktionen

$$\psi_i = \sum_k c_{ik} \psi_k \quad (10.9)$$

sich nicht mehr ändern bzw. das Ergebnis für den Eigenwert konvergiert.

4. Es hat sich herausgestellt, daß die Einelektronen-Bahnfunktionen, die in jedem Quantenmechanikbuch abgehandelt werden und Lösungen der LEGENDRESchen DGl sind, nicht besonders gut konvergieren. Stattdessen werden SLATER-type orbitals (STOs) oder GAUSSIAN-type orbitals (GTOs) eingesetzt.

5.3 Basissätze

5.3.1 Slater Type Orbitals (STOs)

Die im Kap. 4 eingeführten STOs weisen die algebraische Form

$$\psi_{nlm} = \left(\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{2n!} \right)^{1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (10.10)$$

auf. Es sind also gedämpfte Kugelfunktionen mit ζ dem sog. *Orbitalkoeffizienten*, der variiert wird. Er hängt von Z , der (effektiven) Hauptquantenzahl n und dem *Abschirmparameter* A in der Weise

$$\zeta = \frac{Z - A}{n} \quad (10.11)$$

ab. Ist die Abschirmung klein, ist der Orbitalkoeffizient das Verhältnis von Ordnungszahl und effektiver Hauptquantenzahl. Die Orbitale haben keine Knoten, sind also zueinander nicht orthogonal. Die Abschirmung wurde in Kap. 4 eingeführt. Hier nochmal die Tabelle der Abschirmparameter (5.1).

Tabelle 5.1. Abschirmungsbeitrag A_i durch ein Elektron im AO $n_k l_i$ nach SLATER

	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p
1s	0,30	0	0	0	0
2s, 2p	0,85	0,35	0	0	0
3s, 3p	1,00	0,85	0,35	0	0
3d	1,00	1,00	1,00	0,35	0
4s, 4p	1,00	1,00	1,00	0,85	0,35

Elektronen gleicher Hauptquantenzahl n , aber verschiedener Nebenquantenzahl l wird die gleiche effektive Kernladungszahl Z_{eff} zugeordnet. Wie aus Tab. 5.1 ersichtlich, **sind die p-Elektronen im Durchschnitt vom Kern weiter entfernt als die s-Elektronen. Folglich wirkt auf sie eine kleinere Kernladung. Die Folge ist, daß die für Enelektronen-Atome entarteten Energie-Eigenwerte gleicher Hauptquantenzahl n infolge der Elektronen-WW aufgespalten und mit zunehmender Nebenquantenzahl l nach höheren Energien verschoben werden.**

Wegen der exponentiellen Abhängigkeit von r sind die STOs den analytischen wasserstoffähnlichen Funktionen sehr nahe, und die Ergebnisse konvergieren schnell mit steigender

Zahl der verwendeten Funktionen. Jedoch können Integrale mit mehr als zwei Zentren analytisch nicht berechnet werden. Zwar gibt es keine radialen Knoten, aber die können durch Linearkombination von STOs erzeugt werden.

STOs haben heute immer noch eine hohe Bedeutung als Eichstandard für GTOs; außerdem werden sie für SCF-Rechnungen von Atomen und zweiatomigen Molekülen verwendet, wo sie aber hohe Genauigkeiten liefern. Wo 3- oder 4-Zentren-Integrale erforderlich sind, müssen semiempirische Methoden Anwendung finden.

5.3.2 Gaussian-type orbitals (GTOs)

Im Gegensatz zu den STOs haben die GTOs zwar keine unmittelbare physikalische Begründung, aber es läßt sich sehr viel leichter mit ihnen rechnen. Z. B. ist das Produkt zweier GTOs mit unterschiedlichen Zentren (= Atomkernen) ein GTO mit einem dritten Zentrum, etwa im Schwerpunkt der beiden Zentren. Ihre prinzipielle Abhängigkeit vom Ort wird also mit einer dreidimensionalen Matrix $g_{lmn}(x, y, z)$ beschrieben (N ist die Normalisierungskonstante, α oder β der Orbitalexponent), wobei die Funktionen, die in Kugelkoordinaten von r, ϑ und φ abhängen, wieder nach x, y, z transformiert werden, und man erhält

$$g_{lmn}(x, y, z) = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2}, \quad (10.12)$$

wobei α eine Konstante ist und als *Exponent* bezeichnet wird, der die räumliche Ausladung der Funktion bestimmt. Hier ist der große Nachteil, daß die Funktionen keine Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators \mathbf{L} sind. Diese GTOs sind an einem bestimmten Atomkern fixiert, und die Summe der Exponenten l, m, n muß die glatte Nebenquantenzahl ergeben. Das sind keine Quantenzahlen! Im Gegensatz zu den STOs mit ihrem vorexponentiellem Faktor r^{n-1} tritt die Hauptquantenzahl hier gar nicht mehr auf, sondern es werden für die einzelnen Typen s, p, d, f , die als „primitive“ GTOs bezeichnet werden, jeweils unterschiedliche α s verwendet.

Wegen der algebraischen Form der Fehlerfunktion hat diese im Ursprung immer eine horizontale Tangente

$$\frac{d}{dr} e^{-\alpha r^2} \Big|_{r=0} = 0, \quad (10.13)$$

während die STOs dort eine Spitze haben

$$\frac{d}{dr} e^{-\zeta r} \Big|_{r=0} \neq 0, \quad (10.14)$$

(e^0 ist immer Eins!), für große r fällt ein GTO dagegen zu steil ab. Das heißt, die GTOs weisen eine falsche Asymptotik für die wichtigen Werte $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$ auf. In Abb. 10.1 wird dieser Unterschied zwischen einem STO und einem GTO illustriert.

Durch Linearkombination einzelner GTOs läßt sich aber immer das entsprechende STO erzeugen. Dies ist in Abb. 10.2 dargestellt für die $1s$ -Bahnfunktion, die bereits durch drei GTOs perfekt beschrieben wird.

Außerdem besteht der Basissatz nicht immer aus linear unabhängigen Funktionen.¹ So gibt es 6 (statt 5) d -Funktionen und 10 (statt 7) f -Funktionen. Daraus wird ersichtlich, daß

¹Erinnert sei an die d_{z^2} -Funktion, die eine Linearkombination aus $d_{y^2-z^2}$ und dem $d_{z^2-x^2}$ darstellt, s. Fußnote im Kap. 3.

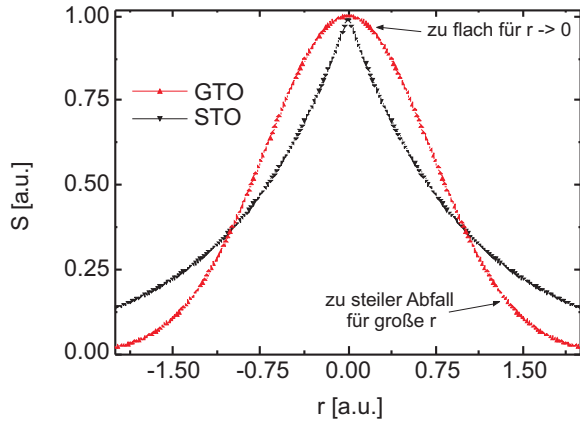


Abb. 5.1. Das STO weist bei $r = 0$ einen Kink auf, während das GTO dort ein Maximum mit horizontaler Tangente aufweist. Der Vorrat von r ist zwar auf die positiven Zahlen begrenzt, aber man sieht den Kink in dieser Darstellung natürlich besser.

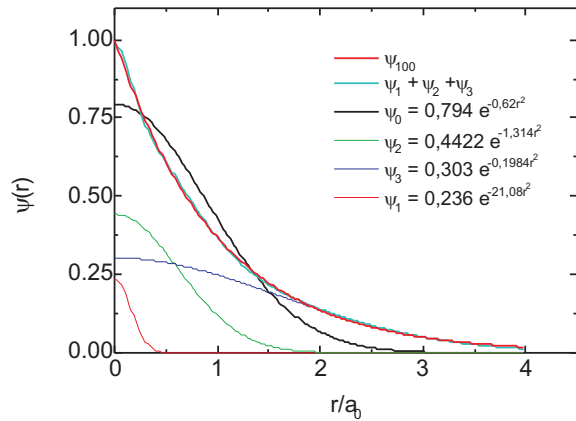


Abb. 5.2. Die 1s-Bahnfunktion wird durch eine Linearkombination dreier primitiver GTOs perfekt nachgezogen.

eine einzige, sog. *primitive*, GAUSS-Funktion selbst ein einfaches STO nicht beschreiben kann, so daß mehrere erforderlich sind, und zwar durch eine SCF-Bestimmung (Variation der Exponenten ζ , bis die Energie ein Minimum aufweist) an isolierten Atomen, bei denen ja STOs überlegen sind.

Ein GTO verhält sich also definitiv anders als die wasserstoffähnlichen Einelektronen-Bahnfunktionen, aber es erlaubt eine schnelle und effiziente Berechnung von Zwei-Elektronen-Integralen, indem ein *Kontraktionsfaktor* eingeführt wird, und man bezeichnet diese GTOs als CGTOs oder CGFs:

$$\Psi_{\mu}^{\text{CGF}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sum_{p=1}^L d_{\mu p} \psi_p^{\text{GTO}}(\alpha_{\mu p}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (10.15)$$

mit L dem Grad (oder auch der Länge) der Kontraktion, und $d_{\mu p}$ den Kontraktionskoeffizienten.

Diese GTOs sind zwar ungeeignet für quantitative Berechnungen von Molekülen, sie weisen aber einen gewaltigen Vorteil auf. Wegen des Vermeidens der Spitze bei $r = 0$ haben die GTOs analytische Lösungen. Damit lassen sich die Überlappungsintegrale, die Austauschintegrale und die Coulombintegrale einfach(er) berechnen. So ist das Produkt aus

zwei GTOs wieder ein GTO — so hatten wir ja das Überlappungsintegral eingeführt (Abb. 10.3):

$$\psi_{1s}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \psi_{1s}^{GTO}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) = N_{AB} \psi_{1s}^{GTO}(p, \mathbf{r} - \mathbf{R}_p) \quad (10.16)$$

mit N_{AB} einer Normierungskonstanten, in die die Exponenten α und β eingehen. R_p ist gegeben durch

$$R_p = \frac{\alpha \mathbf{R}_A + \beta \mathbf{R}_B}{\alpha + \beta}. \quad (10.17)$$

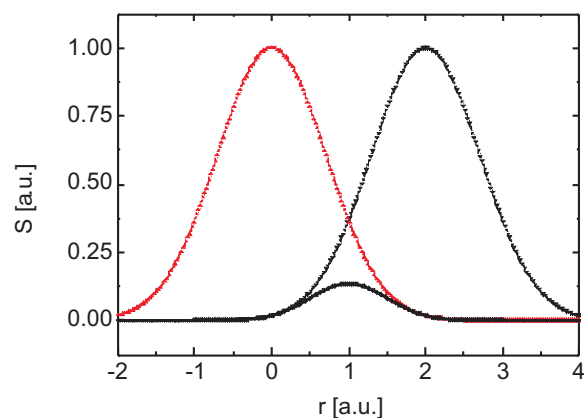


Abb. 5.3. Das Produkt aus zwei GTOs ist wieder ein GTO, und sein Zentrum ist das arithmetische Mittel der Zentren der beiden GTOs.

Beim Eingehen einer chemischen Bindung ändert sich α und damit die Form und Ausladung der Orbitalfunktion.

Beispiel 5.1 Wie sieht der Basissatz für das H_2 -Molekül aus? Jede Basisfunktion (BF) wird durch ein STO approximiert. Jedes STO wird seinerseits durch komprimierte GTOs von drei primitiven $1s$ -Orbitalen angenähert, was als STO-3G Basis-Satz bezeichnet wird. Für molekulare Abschätzungen bauen wir uns dann ein MO, das als Linearkombination aus Basisfunktionen bezeichnet wird: $MO(H_2) = LCBF$.

Wir bauen uns also zunächst 3 primitive (normalisierte) GTOs:

$$\psi_{1s}^{STO-3G} = N_1 c_1 e^{-\alpha_1 r^2} + N_2 c_2 e^{-\alpha_2 r^2} + N_3 c_3 e^{-\alpha_3 r^2}. \quad (10.18)$$

Meist wird ein Skalierungsfaktor in den Exponenten gesetzt, so daß

$$\beta_i = \alpha_i f^2, \quad (10.19)$$

und aus (10.18) folgt für das $1s$ -Orbital in der STO-3G-Basis

$$\psi_{1s}^{STO-3G} = N'_1 c_1 e^{-\alpha_1 f^2 r^2} + N'_2 c_2 e^{-\alpha_2 f^2 r^2} + N'_3 c_3 e^{-\alpha_3 f^2 r^2} = N \sum_{i=1}^3 c_i N'_i e^{-\beta_i r^2}. \quad (10.20)$$

Sind die ψ_{1s} nicht normalisiert, muß das als nächstes gemacht werden:

$$1 = \langle \psi_{1s}^{\text{STO-3G}} | \psi_{1s}^{\text{STO-3G}} \rangle, \quad (10.21)$$

was drei quadratische Glieder

$$\int (N'_i)^2 c_i^2 e^{2\beta_i r^2} d^3x$$

und drei gemischte Glieder

$$2 \int (N'_i N'_j)^2 c_i c_j e^{(\beta_i + \beta_j) r^2} d^3x$$

ergibt, und die Normalisierungskonstanten n'_i für die primitiven GTOs werden nach

$$N'_i = \left(\frac{2\beta_i}{\pi} \right)^{3/4} \quad (10.22)$$

berechnet.

Die Nomenklatur der Exponentialsummanden in Gl. (10.20) ist üblicherweise

$$g_{1s}(\beta_i, r) = N'_i e^{-\beta_i r^2}. \quad (10.23)$$

Jede BF ist also eine Kontraktion aus 3 primitiven GTOs. Die Exponenten und Expansionskoeffizienten werden aus einer Least-square-Rechnung aus STOs ermittelt. Die berechnete Energie nimmt mit steigender Zahl der verwendeten primitiven Funktionen ab, weswegen oft mit 6 primitiven Funktionen gerechnet wird. Der erreichbare Grenzwert ist das *Hartree-Fock-Limit*.

Man könnte auf die Kontraktion auch verzichten und mit primitiven GTOs rechnen. Zur Lösung dieses Eigenwert-Problems mit N GTOs muß aber eine $N \times N$ -Matrix diagonalisiert werden, so daß eine Einheitsmatrix gebildet wird. Dieses Verfahren ist bei der Diagonalisierung der 6×6 -Determinante des Benzols im Kap. II 4 demonstriert worden. Da der Rechenaufwand mit steigender GTO-Zahl stark zunimmt, sind also Cleverness beim Programmieren oder ein großer Rechner gefragt ... Z. B. reduzieren kontrahierte GTOs, also geschickt errechnete BFs, die Anzahl der Versuchsparameter deutlich.

Für Abschätzungen, die wenig Aufwand erfordern sollen, aber den HMO-Betrachtungen dennoch weit überlegen sind, fängt man zweckmäßigerweise mit einem minimalen Basissatz an.

- eine Basisfunktion ψ pro Orbital bedeutet
- 2 Spin-Orbitale $1s\alpha$ und $1s\beta$ für H und He,
- 10 Spinorbitale $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$, jeweils mit α und β , für die Periode zwischen Li und Ne.

Da beim Eingehen einer chemischen Bindung die Orbitalausladungen sich ändern, verdoppelt man dafür dieses Orbital auf zwei Basisfunktionen mit unterschiedlichem ζ („double“- ζ). Gewichtet man bei der chemischen Bindung (physikalisch Interferenz oder mathematisch Überlagerung) zwei GTOs mit verschiedenen ζ s, führt das zu Orbitalen mit interpolierter Größe (sog. „Triple“- ζ , „Quadruple“- ζ ...).

Da die nicht an einer chemischen Bindung teilnehmenden Orbitale näherungsweise unverändert bleiben, beläßt man es in einer weiteren Näherung für diese Orbitale bei einem

Orbitalkoeffizienten und spricht dann nur von „valence double ζ “ etc. (VCZ, VTZ ...), geschrieben natürlich nicht ζ , sondern brutal Zeta.

Das würde z. B. für Methan bedeuten: H: $1 \cdot 2$ Basisfunktionen, C: $1 + 2 \cdot 4 = 9$ Basisfunktionen.

Weiters kennen wir aus der Chemie noch das Auftreten „einsamer“ Elektronenpaare, die wegen ihrer Ungerichtetheit relativ weit ausladen und deswegen als „diffuse“ Funktionen bezeichnet werden.

Und schließlich sind die Basisfunktionen isotrop um den Kern angeordnet, und um eine Richtung zu erzeugen, benötigt man noch sog. *Polarisationsfunktionen*. Für p -Orbitale benötigt man 6 d -Zustände, für s -Orbitale 3 p -Zustände.

- Verdopplung der Zahl der Funktionen erhöht die Qualität der Beschreibung der chemischen Bindung.
- Verdopplung der Zahl der Core-Funktionen verbessert wesentlich die Genauigkeit der Gesamtenergie, obwohl die Core-Elektronen wenig oder nichts zur chemischen Bindung beitragen — die Valenzstrichschreibweise suggeriert eben nur, daß ausschließlich die so bezeichneten Valenzelektronen in die chemische Bindung involviert sind.
- die Methode des „split valence basis set“ verbessert die Flexibilität im Valenzbereich und benutzt einen kontrahierten Satz von GTOs für den Core-Bereich.

5.3.2.1 Nomenklatur der GTOs am Beispiel des Methans.

- Minimale Basis: H: 4 ($1s$), C: 5 ($1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) macht 9 BF. Wenn ein STO aus einer LC aus 3 GTOs erzeugt wird (STO-3G), bedeutet das 27 primitive Funktionen (meist werden 6 primitive Basisfunktionen verwendet).
- Double Zeta: 2 Basisfunktionen für jedes Orbital: H: 2 ($2 \cdot 1s$), C: 10 [$2 \cdot (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z)$].
- Triple Zeta: 3 Basisfunktionen für jedes Orbital: H: 3 ($3 \cdot 1s$), C: 15 [$3 \cdot (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z)$].
- Diffuse Funktionen: Symbol +
- Polarisationsfunktionen: Symbol *

Das bedeutet also für

$$6 - 311 + G^{**} : \quad (10.24)$$

- **6**: Jede Core-Basisfunktion (z. B. der $1s$ -Zustand des C) ist aus 6 primitiven GTOs zusammengesetzt.
- **311**: Triple-Zeta Split-Valenzbasis: Eine ist eine kontrahierte Funktion aus 3 primitiven GTOs, die anderen zwei sind einfache GTOs.
- **+**: Es sind diffuse Funktionen zu beachten.
- **G**: GTOs
- *****: 1. Asterisk: Polarisation von p -Orbitalen durch d -Funktionen, 2. Asterisk: Polarisation von s -Orbitalen durch p -Funktionen.

5.3.3 Nomenklatur der Basis-Sätze nach Pople

Tabelle 5.2. Nomenklatur für Basissatz-Bezeichnungen nach POPLE.

<i>Basissatz</i>	<i>GTOs für H-Atome</i>	<i>GTOs für Atome d. 1. Periode</i>	<i>Kommentar</i>
STO-3G	1	5	minimaler Satz
3-21G	3 1s aus 2 GTOs 1s' aus 1 GTO	15 1s aus 3GTOs 2s, 2p aus 2 GTOs 2s', 2p' aus 1 GTO	H: 2 BF C: 9 BF gut f. Geometrie, schlecht f. Energie
6-31G	2	15	31: Triple Zeta Split Valence, 3: 3 primitive GTOs f. innere Valenz-Orbitale, 1: 1 primitives GTO f. äußere Valenz-Orbitale 6: Core-Orbital aus 6 GTOs
6-31G*	2	15	wie 6-31G, aber mit <i>d</i> -Polarisation der schweren Atome
6-31G**	5	15	wie 6-31G*, aber mit <i>p</i> -Polarisation der H-Atome
6-31+G**	5	19	wie 6-31G**, aber mit 1 Satz von P diffuser Funktionen der schweren Atome gut f. geometrie u. Energie
6-311G	5 1s aus 3 GTOs 1s' aus 1 GTO 1s'' aus 1 GTO	26 1s aus 6 GTOs 2s, 2p aus 3 GTOs 2s', 2p' aus 1 GTO 2s'', 2p'' aus 1 GTO	311: Triple Zeta Split Valence, H: 3 BF C: 13 BF

6 Berechnung von Energiebändern mit Pseudopotentialen

Das Modell des fast freien Elektrons liefert also eine Erklärung für die Entstehung der Bänder, allerdings unter der Prämisse, daß das periodische Potential schwach ist und deswegen als kleine Störung betrachtet werden darf (Abb. 12.1).

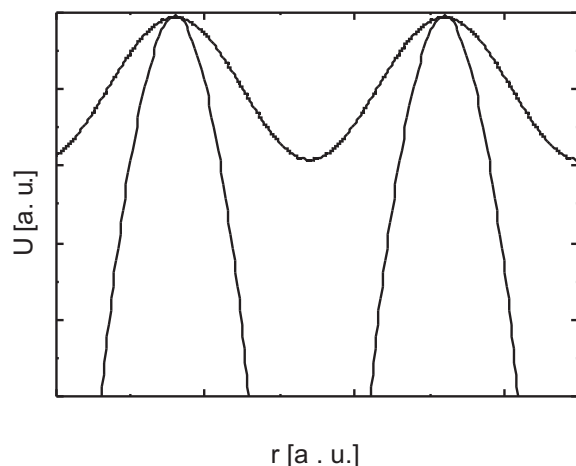


Abb. 6.1. Das steile COULOMB-Potential wird offenbar durch die Abschirmung der *core*-Elektronen abgeschwächt. Welches ist das richtige Potential?

Diese Annahme ist aber insbesondere in Kernnähe falsch, wo die Elektronen-Wellenfunktionen, die als ebene Wellen mit kleinen Wellenvektoren angesetzt werden, eine starke Modulation erfahren. Die Frage also ist: Welches Potential soll in die SCHRÖDINGER-Gleichung eingesetzt werden? Das Problem ist dabei, daß das einzusetzende $V(r)$ in Wirklichkeit nicht einfach kugelsymmetrisch ist. Wird diesem Umstand Rechnung getragen, bedeutet das die Verwendung sog. *nichtlokaler Potentiale*, die also nicht nur von r , sondern z. B. noch von der (zu bestimmenden) Energie abhängen, über die „Nebenquantenzahl“¹ auch noch vom Drehimpuls, womit der Einfluß der inneren Schalen berücksichtigt wird. Der stark negative Anteil des Potentials wird durch diese Einbeziehung kompensiert, und das entstehende Pseudopotential ist dann tatsächlich schwach, so, wie bei der Einführung des Bändermodells angenommen. Der praktische Hauptvorteil ist die schnelle Konvergenz der Rechnung.

¹s. dazu a. die Diskussion um die Bezeichnung der Bänder.

Tabelle 6.1. Mit einer *ab initio*-Methode bestimmte Orbitalenergien von Kohlenstoff ($Z = 6$) und Kupfer ($Z = 29$).

<i>Kohlenstoff</i>		<i>Kupfer</i>	
<i>Orbital</i>	E_{ion} [eV]	<i>Orbital</i>	E_{ion} [eV]
		4s	-0,2
		3d	-0,5
		3p	-3,5
		3s	-5,0
2p	-0,5	2p	-35,0
2s	-0,7	2s	-41,0
1s	-11,0	1s	-392

6.1 Motivation des nichtlokalen Pseudopotentials

Wie bei der Abschirmung der Kernladung durch die *core*-Elektronen diskutiert, erfolgt diese durch Elektronen derselben Schale unvollständig, d. h. ein Elektron kompensiert eine Kernladung nicht vollständig, und dadurch werden die Valenzelektronen — von links nach rechts im Periodensystem — immer stärker gebunden. Während noch Aluminium nominell drei Elektronen zum Erreichen der Edelgaskonfiguration verliert, ist eine noch höhere Oxidationszahl bei den Hauptgruppenelementen nicht vorstellbar, und die Atome nehmen folglich Elektronen zum Erreichen der Oktettschale auf. Das gilt nicht nur von links nach rechts, sondern auch von oben und unten.

Und auch beim Sprung in die nächste Periode ist das noch zu spüren. Auf jeden Fall sind aber die Sprünge der Ionisationspotentiale beeindruckend. In Tab. 11.1 sind zwei Beispiele aufgeführt, die eindrücklich die Berechtigung der Separation in *Core*- und Valenzelektronen beweisen.

Beispiel 6.1 C hat die Elektronenkonfiguration $[\text{He}]2s^22p^2$, Si die Elektronenkonfiguration $[\text{Ne}]3s^23p^2$. Das Modell der Valenzelektronen besagt: es ist eine Separation der Elektronen in *core*-Elektronen (in diesem Fall: $[\text{He}]$ für C, $[\text{Ne}]$ für Si) und Valenzelektronen möglich, und nur die Valenzelektronen bestimmen die Natur der chemischen Bindung.

Wenn dieses Modell richtig wäre, dann müßten sich C und Si gleich verhalten. Das ist aber nicht der Fall. Also muß die Konstruktion dieses Restpotentials diese Unterschiede berücksichtigen.

Dieses Beispiel verdeutlicht die Notwendigkeit einer genauen Betrachtung der Abschirmung. Die genaue Konstruktion des Pseudopotentials ist eine wichtige Fragestellung in der Festkörperphysik, untrennbar damit verbunden die Konstruktion der Wellenfunktionen.

Wir wollen uns zunächst mit den unterschiedlichen Ansätzen für die Wellenfunktionen beschäftigen:

1. Zellenmethode,
2. tight-binding-Methode,

3. Orthogonalisierte ebene (plane) Wellen (OPWs),

wobei bei den OPWs die Pseudopotentiale eingeführt werden.

6.2 Zellenmethode: Methode von Wigner und Seitz

Der einfachste Fall ist die Zellenmethode, bei der die BLOCH-Bedingung (3.39)

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (12.1)$$

über den Ansatz einer ebenen Welle

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (12.2)$$

gelöst wird, von der wir ja wissen, daß sie eine periodische Funktion im Raumgitter ist. Dieses Schema ist im Eindimensionalen sehr einfach einsetzbar und durch Iteration schnell und *straightforward* lösbar, da es jeweils nur zwei Punkte einer Kette sind, an denen die Anschlußbedingung (12.1) erfüllt sein muß. Jedoch muß im Dreidimensionalen dies für alle Punkte auf der Oberfläche der Elementarzelle erfüllt sein, d. h. an unendlich vielen Punkten. Wenn das auch „nur“ mehr Rechenaufwand erfordert, so spricht dennoch einiges Prinzipielle gegen diese Methode:

- Die Einführung irgendwelcher Zellengrenzen ist immer willkürlich,
- es entstehen Diskontinuitäten der ebenen Welle ausgerechnet in dem Gebiet, in dem das Potential am flachsten ist, und die Wellenfunktion einer ebenen Welle am ähnlichsten sieht.

Eine spezielle Form der Zellenmethode ist die Methode von WIGNER und SEITZ. Wird ein approximatives kugelsymmetrische Potential eingesetzt — und schließlich sind die Polyeder eines *fcc*- oder *bcc*- Gitters von der Kugelform nicht wesentlich verschieden —, sind wir bei der bereits in den Kap. II, 2 u. 3 erwähnten Methode von WIGNER und SEITZ; die WS-Zelle wird durch eine WS-Kugel gleichen Volumens

$$V_{\text{WS}} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 \quad (12.3)$$

ersetzt, und wir brauchen nur eine radiale Gleichung mit der Anschlußbedingung

$$\left(\frac{\partial \psi_{\mathbf{k}}}{\partial r} \right)_{r=r_s} = 0 \quad (12.4)$$

auf der Oberfläche der WIGNER-SEITZ-Kugel zu lösen, so daß die Energie $E(\mathbf{k})$ an der Unterkante des FERMI-Sees eindeutig bestimmbar ist (Abb. 11.2).

Für Alkalimetalle ist das die Methode der Wahl. Man kann sogar Gl. (3.39) in die SCHRÖDINGER-Gleichung einsetzen und erhält vektoriell geschrieben

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 + 2i\mathbf{k} \cdot \nabla) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left(E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (12.5)$$

Mit der Bedingung (12.4) erhält man eben für $E(\mathbf{k})$ eine Formel, die von dem Fall für freie Elektronen verschieden ist, eben eine Bandform. Insbesondere für $\mathbf{k} = 0$ wird $\psi_0 =$

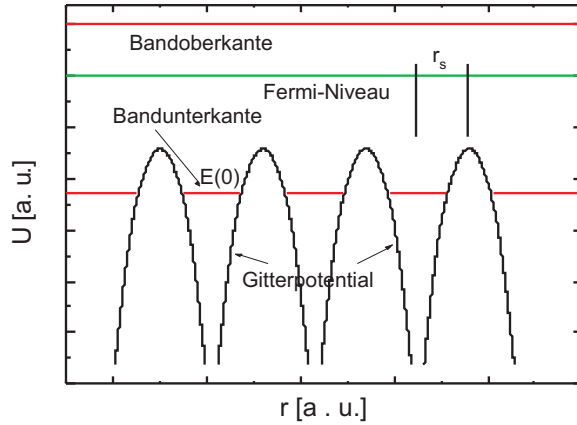


Abb. 6.2. Die WS-Zellen werden durch WS-Kugeln gleichen Volumens ersetzt; die Anschlußbedingung (12.1) sorgt für die Stetigkeit der Gesamtwellenfunktion.

$u_0(\mathbf{r})$, wobei $u_0(\mathbf{r})$ die Gitterperiodizität aufweist und dicht bei den Ionenrümpfen den Wellenfunktionen des freien Atoms sehr ähnlich sieht.

Da aber hier die Festkörperstruktur überhaupt keine Rolle spielt, ist das Ergebnis nur von der Dichte der Elektronen abhängig, gilt also insbesondere für flüssige (Alkali-)Metalle.

Verbessert werden kann sie, wenn man versucht, einen vollständig anderen Ansatz mit ihr zu verbinden. Dieser Ansatz ist die *tight-binding*-Methode.

6.3 tight-binding-Methode

6.3.1 Wellenfunktion

Man geht von der LCAO-Methode zur Beschreibung kleiner, isolierter Moleküle aus. Die Wellenfunktion wird aus den Bahnfunktionen der Valenzelektronen innerhalb einer Einheitszelle aufgebaut:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (12.6)$$

wobei i über alle Valenzorbitale der Einheitszelle läuft. Für Si sind das also die $3s$ - und die $3p$ -Zustände, insgesamt also vier Zustände pro Atom. Diese Wellenfunktion wiederholt sich in jeder Einheitszelle mit einem (komplexen) Vorfaktor, mit dem die Eigenschaft als BLOCH-Funktion sichergestellt wird.

$$\psi_{t,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{h,j,l} e^{i(h\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}+j\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}+l\mathbf{k}\cdot\mathbf{c})} \phi[\mathbf{r} - (h\mathbf{a} + j\mathbf{b} + l\mathbf{c})] \quad (12.7)$$

mit Ω der Zahl der betrachteten Einheitszellen, die h, j, l sind MILLERSche Indizes und die \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} die Gittervektoren im direkten Gitter. Wegen der Translationssymmetrie des Gitters sind die Eigenfunktionen des HAMILTON-Operators auch Eigenfunktionen des Translationsoperators (BLOCH-Theorem):

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (12.8)$$

wenn

$$\mathbf{R} = h\mathbf{a} + j\mathbf{b} + l\mathbf{c}. \quad (12.9)$$

6.3.2 Eigenwerte der Energie

Wir bestimmen die Eigenwerte der Energie nach

$$\mathbf{H}|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = E_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle, \quad (12.10)$$

indem wir von links mit einer Bahnfunktion eines Valenzelektrons malnehmen und integrieren:

$$\langle \psi_n(\mathbf{r}) | \mathbf{H} | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = E_{\mathbf{k}} \langle \psi_n(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (12.11)$$

Die *tight-Binding*-Funktion $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ist überall verschieden von Null wg. des Exponentialterms, $\psi_n(\mathbf{r})$ fällt außerhalb des Orbitalradius sehr steil ab. In der *tight-binding*-Näherung werden noch die nächsten Nachbarn (m) inkludiert, somit sind von Bedeutung:

$$c_n \langle \psi_n | \mathbf{H} | \psi_n \rangle + \sum_m c_m \langle \psi_n | \mathbf{H} | \psi_m \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = E_n c_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle \quad (12.12)$$

6.3.2.1 Eindimensionales Gitter. Die Funktion (12.7) vereinfacht sich zu

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_n e^{i(n\mathbf{k}\cdot\mathbf{a})} \phi(\mathbf{x} - n\mathbf{a}), n \in \mathbb{Z}, \quad (12.13)$$

und wir bestimmen die Eigenwerte nach der Vorschrift

$$\langle \psi(x) | \mathbf{H} | \psi_{\mathbf{k}}(x) \rangle = E \langle \psi(x) | \psi_{\mathbf{k}}(x) \rangle, \quad (12.14)$$

was aufgelöst

$$\langle \psi(x) | \mathbf{H} | \psi(x+a) \rangle e^{i(-1\mathbf{k}\cdot\mathbf{a})} + \langle \psi(x) | \mathbf{H} | \psi(x) \rangle + \langle \psi(x) | \mathbf{H} | \psi(x-a) \rangle e^{i(1\mathbf{k}\cdot\mathbf{a})} = E \quad (12.15)$$

ergibt. Da es sich um ein achsensymmetrisches Problem handelt, ist

$$\langle \psi(x) | \mathbf{H} | \psi(x+a) \rangle = \langle \psi(x) | \mathbf{H} | \psi(x-a) \rangle = -\beta, \quad (12.16)$$

und mit

$$\langle \psi(x) | \mathbf{H} | \psi(x) \rangle = -\varepsilon \quad (12.17)$$

folgt schließlich:

$$E = -\varepsilon - \beta(e^{i(-1\mathbf{k}\cdot\mathbf{a})} + e^{i(1\mathbf{k}\cdot\mathbf{a})}) \quad (12.18.1)$$

oder (Abb. 11.3)

$$E = -\varepsilon - 2\beta \cos(ka). \quad (12.18.2)$$

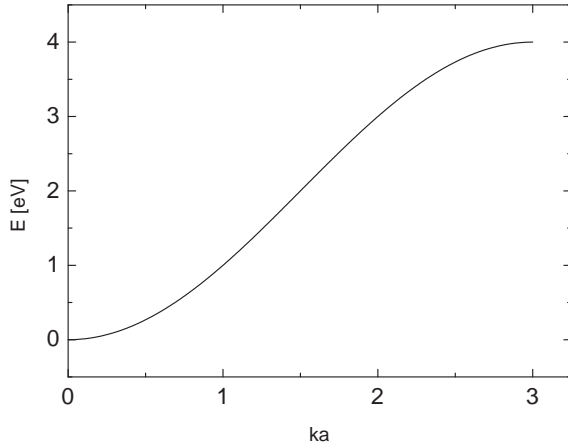


Abb. 6.3. Die *tight-binding*-Näherung eines eindimensionalen Gitters liefert diese Bandstruktur (Dispersionsdiagramm).

Die Energien sind auf ein Band der Breite 4β beschränkt. Je schwächer der Überlapp, je schmaler das Band. Für kleine ka kann man den Cosinus entwickeln und erhält

$$E \approx -\varepsilon - 4\beta + \beta(ka)^2 : \quad (12.19)$$

die Energie am Bandboden ist unabhängig von der Bewegungsrichtung, und die effektive Masse ist dort

$$m_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{2\beta a^2}. \quad (12.20)$$

Die Methode illustriert das Überlappungsprinzip und ist insbesondere für Übergangsmetalle sehr geeignet, bei denen die d -Zustände ein relativ schmales Band bilden.

Ein Problem sind die nicht orthogonalen Basisfunktionen. Viel bedeutender aber ist, daß die Niveaus der individuellen Atome nicht mehr existieren (können), denn sie würden nun über den Potentialbergen zwischenden Atomen liegen. Daher ist das Vorgehen mit dieser Methode für die Valenzelektronen wenig vorteilhaft. Für die nur schwach aufgespaltenen Core-Elektronen ist dieses Verfahren allerdings die Methode der Wahl.

Das wichtigste Resultat ist aber, daß mit den Gln. (12.8) und (12.10) ein Ansatz zur Berechnung der Energie im \mathbf{k} -Raum als FOURIER-Reihe

$$E(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} E_{\mathbf{l}} \quad (12.21.1)$$

sinnvoll und erfolgreich ist. Die Vektoren des Raumgitters \mathbf{l} sind aber wiederum die reziproken Gittervektoren des reziproken Gitters \mathbf{g} ! Daher müssen Entwicklungen der Form

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} \quad (12.21.2)$$

gelten, wenn $V(\mathbf{r})$ die Periodizität $V(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = V(\mathbf{r})$ besitzt, und schließlich

$$E(\mathbf{k} + \mathbf{g}) = E(\mathbf{k}). \quad (12.21.3)$$

6.4 OPWs

6.4.1 Einführung

Wir sehen also, daß die beiden Methoden — von den Grenzen der vollständig lokalisierten und der perfekt delokalisierten Bindung her kommend — ihre Nachteile haben. Daher liegt es nahe, beide zu verbinden. An den Kernen ist der Zustand lokalisiert, die Rumpfstände bilden daher ein nur schmales Band, das im Kristall vollständig besetzt ist, höher liegende Zustände sind Lösungen derselben SCHRÖDINGER-Gleichung und sind dazu orthogonal. In den Gebieten zwischen den Kernen sieht der Zustand dagegen einer ebenen Welle ähnlich.²

Das Rezept ist also eine Trennung in Core- und Valenz-Elektronen, wobei die Zustände des Cores eingefroren werden („frozen core“). Die Core-Elektronen schwächen das COULOMB-Potential des Kerns ab, und diese Abschwächung ist für jeden Kern individuell. Also erfährt ein Valenzelektron von Kohlenstoff eine andere Abschirmung als eins von Silicium. Das entstehende Potential führt dazu, daß die Beschreibung der Valenzelektronen korrekt wird.

Im Core-Bereich weisen die Elektronen, bedingt durch die hohe Kernladung, aber auch durch die quantenmechanisch bedingten FERMI-Löcher, kurzwellige Oszillationen auf, die mit ebenen Wellen natürlich nur schwer zu beschreiben sind. Für uns sind aber nur die Valenzelektronen von Wichtigkeit, die über den gesamten Kristall delokalisiert sind und nur ein flaches Potential erfahren. Die Frage also ist: Wie gelingt es, die Bewegung der Valenzelektronen in diesem flachen Potential zu beschreiben? Die Antwort ist: Beschreibung der Valenzelektronen durch möglichst glatte, also knotenlose, Wellenfunktionen in einem möglichst glatten Pseudopotential ohne Singularität.

6.4.1.1 Elektron im Kasten, im Zentralfeld

1. Die Wellenfunktionen sind zueinander orthogonal.
2. Je höher die Quantenzahl, um so höher die Energie, um so mehr Knoten (Abbn. 11.4).
3. Eine Trennung in Valenz- und Core-Elektronen ist möglich. Die Wahrscheinlichkeit, ein Valenzelektron dicht am Kern zu finden, ist aber sehr klein. Dort befinden sich eben die Core-Elektronen und erzeugen ein FERMI-Loch.

6.4.2 Ableitung

6.4.2.1 Wellenfunktion. Für die Core-Elektronen werden die atomaren und die BLOCH-Eigenschaften kombiniert mittels des Ansatzes [18]

$$\phi_{t,\mathbf{k}} = |t, \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} b_t(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (12.22)$$

mit \mathbf{k} dem BLOCH-Vektor, \mathbf{R} einem Vektor des direkten Gitters, Ω dem Volumen der BZ, und $b_t(\mathbf{r})$ eines am Ort $\mathbf{R} = 0$ lokalisierten Core-Elektrons im Zustand $|t \rangle$.

Diese Funktion erfüllt das BLOCH-Theorem im direkten und reziproken Gitter

²Wollte man eine BLOCH-Funktion darstellen, die alles kann, also auch die Wiggles in Kernnähe nachzeichnen, benötigte man ca. 10^5 Wellen pro Atom.

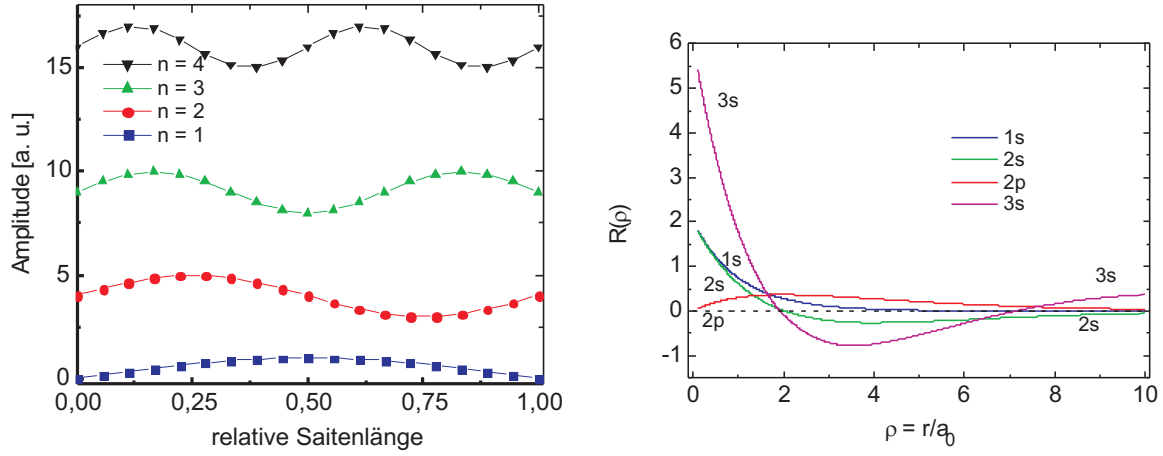


Abb. 6.4. Lks.: Elektron im Kasten, re.: s -Elektronen im Zentralfeld eines Protons.

$$\phi_{t,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_{t,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (12.23)$$

$$\phi_{t,\mathbf{k}-\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = \phi_{t,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (12.24)$$

Die $b_t(\mathbf{r})$ sind nun nicht die Core-Funktionen der isolierten Atome. Mit der Funktion (12.23) wird das Verhalten des t -ten Core-Elektrons im ganzen Kristall beschrieben, und daher ist in der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\mathbf{H}\phi_{t,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{t,\mathbf{k}}\phi_{t,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (12.25)$$

$V(\mathbf{r})$ das Kristallpotential, die Summe der Einzelpotentiale

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_i} V_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (12.26)$$

Diese Funktion bildet ein schmales Band, das im Kristall vollständig besetzt ist. Höher liegende Zustände zum selben Operator müssen orthogonal zu $\phi_{t,\mathbf{k}} = |t, \mathbf{k}\rangle$ sein:

$$\langle \psi_{\mathbf{k}} | \phi_{t,\mathbf{k}} \rangle = 0. \quad (12.27)$$

Um nun die ungenügende Konvergenz des Ansatzes der ebenen Wellen zu verbessern, erweiterte HERRING diese mit (12.23) [19]:

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \sum_t \beta_{t,\mathbf{k}} \phi_{t,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (12.28)$$

mit den Koeffizienten $\beta_{t,\mathbf{k}}$, die dafür sorgen, daß die Orthogonalitätsbedingung zwischen den einzelnen Funktionen erfüllt ist:

$$\beta_{t,\mathbf{k}} = \langle \psi_{\mathbf{k}} | \phi_{t,\mathbf{k}} \rangle. \quad (12.29)$$

Damit hat die Funktion $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ den Charakter sowohl einer ebenen Welle wie den von Atom-
bahnfunktionen — und sie hat BLOCH-Charakter, weil sowohl

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = |\mathbf{k}\rangle \quad (12.30)$$

wie

$$\phi_{t,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = |t, \mathbf{k}\rangle \quad (12.31)$$

die BLOCH-Bedingung erfüllen. Die χ s werden nun als Basis für unsere Wellenfunktion ψ
verwendet:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}, \quad (12.32)$$

wobei die Koeffizienten $\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}$ nach dem Variationsprinzip den Minimalwert für den Erwartungswert der Energie bestimmen. Für $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ schreiben wir auch $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$. Nach dem BLOCH-Theorem ist

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}(\mathbf{r}), \quad (12.33)$$

also

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = |\mathbf{k} - \mathbf{g}\rangle = \sum_t \beta_{t,\mathbf{k}-\mathbf{g}} \phi_{t,\mathbf{k}-\mathbf{g}}(\mathbf{r}), \quad (12.34.1)$$

wobei mit (12.31) die rechte Seite als

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = |\mathbf{k} - \mathbf{g}\rangle = \sum_t |t, \mathbf{k}\rangle \beta_{t,\mathbf{k}-\mathbf{g}} \quad (12.34.2)$$

geschrieben werden kann, wobei

$$\beta_{t,\mathbf{k}-\mathbf{g}} = \langle t, \mathbf{k} | \mathbf{k} - \mathbf{g} \rangle \quad (12.35)$$

so gewählt wird, daß die Orthogonalitätsbedingung erfüllt wird, als Schlußgleichung:

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{g}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} \left[|\mathbf{k} - \mathbf{g}\rangle = \sum_t |t, \mathbf{k}\rangle \beta_{t,\mathbf{k}-\mathbf{g}} \right] : \quad (12.36)$$

Die Wellenfunktion der Leitungselektronen ist eine Linearkombination der OPWs (statt der ebenen Wellen, Abb. 11.5).

Und da die OPWs im Rumpfbereich schon die richtigen Oszillationen haben, sind nur wenige (oft genügt eine einzige) OPW ausreichend, um die Wellenfunktion über große Gebiete des \mathbf{k} -Raums darzustellen, wie PHILIPPS und KLEINMAN herausfanden [20] (Abb. 11.6): der erste Term der Gl. (12.36)

$$|\psi_{\mathbf{k}}^{\text{OPW}}\rangle = \sum_{\mathbf{g}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} |\mathbf{k} - \mathbf{g}\rangle, \quad (12.37)$$

eine Entwicklung nach ebenen Wellen, konvergiert schnell; er heißt *Pseudo-Wellenfunktion auf OPW-Basis*. Die Differenz zwischen der vollständigen OPW-Entwicklung und dieser Pseudo-Wellenfunktion

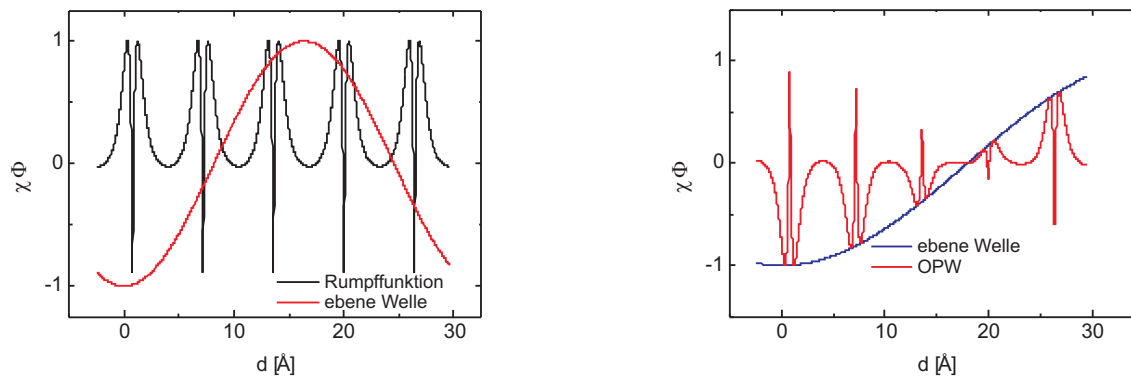


Abb. 6.5. Die Modulation der scharfen lokalen Potentiale mit einer ebenen Welle liefert OPWs: **O**rthogonalisierte **P**lane **W**aves [18].

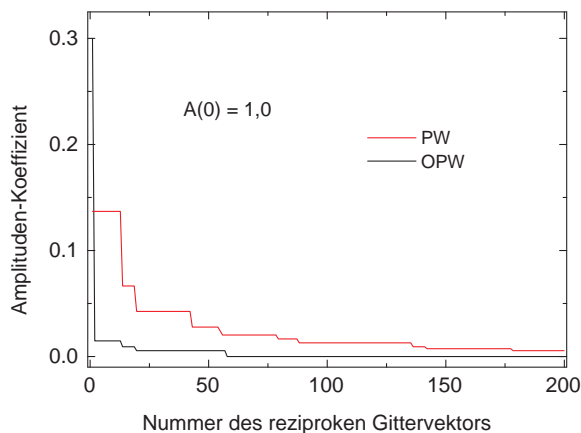


Abb. 6.6. Approximation des $2s$ -Zustands von Li am Γ -Punkt (Zentrum der BRILLOUIN-Zone) durch ebene Wellen (PW) und orthogonalisierte ebene Wellen (OPWs). Diese Näherung benötigt viel weniger FOURIER-Komponenten als die PW-Näherung nach [21].

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle - |\psi_{\mathbf{k}}^{\text{OPW}}\rangle = \sum_{\mathbf{g}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} \sum_t |t, \mathbf{k}\rangle \langle t, \mathbf{k} | \mathbf{k} - \mathbf{g}\rangle \quad (12.38)$$

macht das Prinzip der Pseudo-Wellenfunktion deutlich. Um zum Ziel zu gelangen, nämlich die Wellenfunktion im Valenzelektronenbereich zu beschreiben, pickt der Projektionsoperator $|t, \mathbf{k}\rangle \langle t, \mathbf{k}|$ aus der Pseudo-Wellenfunktion alle Funktionen aus dem Core-Bereich heraus:

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \left[1 - \sum_t |t, \mathbf{k}\rangle \langle t, \mathbf{k}| \right] |\psi_{\mathbf{k}}^{\text{OPW}}\rangle \quad (12.39)$$

6.4.2.2 Eigenwerte der Energie. Mit der Funktion $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ aus (12.36) schreiben wir die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\mathbf{H}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle, \quad (12.40)$$

mit (12.39) also

$$(\mathbf{H} - E_{\mathbf{k}}) \left[1 - \sum_t |t, \mathbf{k}\rangle \langle t, \mathbf{k}| \right] |\psi_{\mathbf{k}}^{\text{OPW}}\rangle = 0 \quad (12.41)$$

oder

$$(\mathbf{H} - E_{\mathbf{k}})|\psi_{\mathbf{k}}^{\text{OPW}}\rangle - \sum_t (\mathbf{H} - E_{\mathbf{k}})|t, \mathbf{k}\rangle \langle t, \mathbf{k}| \psi_{\mathbf{k}}^{\text{OPW}}\rangle = 0. \quad (12.42)$$

Mit (12.22) ergibt sich für

$$\sum_t (\mathbf{H}|t, \mathbf{k}\rangle = E_t|t, \mathbf{k}\rangle, \quad (12.43)$$

wobei $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}(\mathbf{r})$, so daß wir schließlich

$$\left[\mathbf{H} - \sum_t (E_t - E_{\mathbf{k}})|t, \mathbf{k}\rangle \langle t, \mathbf{k}| \right] |\psi_{\mathbf{k}}^{\text{OPW}}\rangle = E_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}}^{\text{OPW}}\rangle \quad (12.44)$$

erhalten: Wir haben eine neue SCHRÖDINGER-Gleichung gewonnen, wenn wir formal einen Operator

$$\mathcal{V}(\mathbf{k}) = \sum_t (E_t - E_{\mathbf{k}})|t, \mathbf{k}\rangle \langle t, \mathbf{k}| \quad (12.45)$$

definieren, den wir auf unsere geglätteten Wellenfunktionen $|\psi_{\mathbf{k}}^{\text{OPW}}\rangle$ anwenden: Wir bestimmen in dem Pseudopotential die Wellenfunktion durch Entwicklung nach ebenen Wellen. Anstelle der FOURIER-Komponenten des tatsächlichen Gitterpotentials $V(\mathbf{r})$ verwenden wir nun die des Pseudopotentials $\mathcal{V}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$ bzw. seines FOURIER-Transformierten.

6.5 Pseudo-Potentiale

6.5.1 Allgemeine Betrachtung

Damit haben wir

- ein effektives Potential, unser Pseudopotential (12.45), wobei wir in dem letzten Ausdruck

$$|t, \mathbf{k}\rangle \langle t, \mathbf{k}| \quad (12.46)$$

den Projektionsoperator erkennen, der aus glatten Funktion $|\psi_{\mathbf{k}}^{\text{OPW}}\rangle$ alle Komponenten aus dem Bereich der Corefunktionen herausprojiziert.

- $V(\mathbf{r})$ ist langreichweitig und negativ, der Subtrahend in Gl. (12.45) dagegen größer ist als Null, da die E_t als Core-Zustände stark negativ sind (Cancellation Theorem von COHEN und HEINE) [22]. Damit „sehen“ die Valenzelektronen ein gegenüber dem COULOMB-Potential wesentlich schwächeres Potential, und wir sind wieder bei einem NFE-Modell angelangt. Es verändert sich radial wesentlich langsamer als das reale Potential (Abbn. 11.6 + 11.8), so daß eine Entwicklung nach ebenen Wellen schnell konvergiert. Die Vorschrift in Gl. (12.45) erlaubt zahlreiche Wege, um ein Pseudopotential zu definieren, also ein bestimmtes Energiespektrum zu liefern. Gegenläufige Forderungen etwa sind:
 - $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ und $V(\mathbf{r})$ sollen sich möglichst gut kompensieren, oder
 - die resultierende Wellenfunktion soll möglichst glatt sein, was zur Folge hat, daß eine Entwicklung nach ebenen Wellen schnell konvergiert.
- V_{ps} hängt über die Core-Funktionen vom Drehimpuls und damit von der Energie ab und ist ein sog. nicht-lokaler, energieabhängiger Integraloperator. In den Abbn. 11.7 ist dargestellt, wie unterschiedlich die räumliche Ausladung, und damit auch die Abschirmung, für $3d$ - und $4s$ -Elektronen ist, in der Abb. 11.8 die Auswirkungen auf die Pseudopotentiale. Wenn keine Core-Funktionen mit einem endlichen Drehimpuls besetzt sind (so, wie in den Alkalimetallen), dann haben wir hier keinen Effekt, d. h., das Pseudopotential ist nicht-lokal, wenn $l \neq 0$, also für alle Elektronen außer den s -Elektronen: s -, p - und d -Elektronen fühlen verschiedene Potentiale!
- Wie aus Abbn. 11.8 + 11.10 ersichtlich, sind die Verläufe der Pseudopotentiale ab einem bestimmten Abstand $r = r_c$ kongruent. Dieser Wert kann frei gewählt werden, wobei folgende Beobachtungen gemacht wurden:
 - Ist r_c zu klein, wird das Pseudopotential zu „hart“, und die Funktionen konvergieren schlecht.
 - Ist r_c zu groß, wird das Pseudopotential zu „weich“, und man kann das Potential nicht auf andere Systeme übertragen, beispielsweise innerhalb einer Gruppe des Periodensystems.
 - r_c sollte etwas rechts vom letzten Knoten der radialen Wellenfunktion gewählt werden, aber links vom Maximum (Abbn. 11.9/10).

6.5.2 Modellpotentiale

Für die Funktion $\mathcal{V}(\mathbf{k})$ sind zahlreiche analytische Ausdrücke im Gebrauch, die sich darin ähneln, daß die Valenzelektronen im Core-Bereich mehr oder weniger effizient abgeschirmt werden. Wir werden uns zwei von diesen ansehen, das *empty core*-Potential von ASHCROFT und ein etwas verfeinertes von HEINE und ABARENKOW [22, 26].

6.5.2.1 Potential von ASHCROFT. Das einfachste vorstellbare Potential ist

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < r_c \\ -Ze_0^2/r, & r > r_c, \end{cases} \quad (12.47)$$

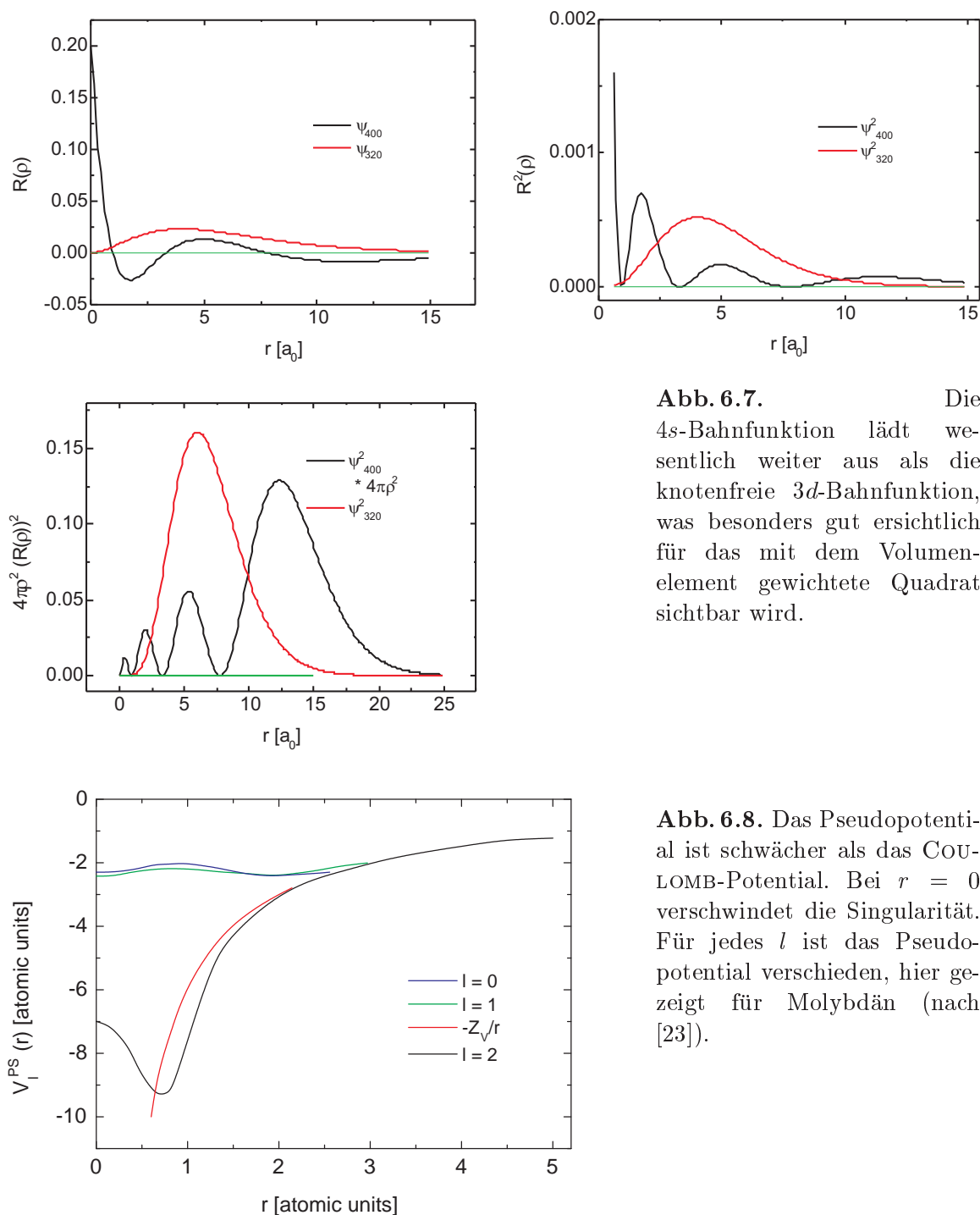


Abb. 6.7. Die 4s-Bahnfunktion läßt wesentlich weiter aus als die knotenfreie 3d-Bahnfunktion, was besonders gut ersichtlich für das mit dem Volumenelement gewichtete Quadrat sichtbar wird.

Abb. 6.8. Das Pseudopotential ist schwächer als das COULOMB-Potential. Bei $r = 0$ verschwindet die Singularität. Für jedes l ist das Pseudopotential verschieden, hier gezeigt für Molybdän (nach [23]).

mit $V(r)$ der potentiellen Energie eines Elektrons im Feld eines Z -fach geladenen Ions. Die Wirkung des Repulsionspotentials ist so zu sehen, daß das COULOMB-Potential beim Wert r_c abgeschnitten wird — deswegen ist auch oft vom *cut-off*-Radius die Rede (Abb. 11.11). Die Ionenrümpfe werden im Gelee der Elektronen versenkt, und es resultiert in der Näherung von THOMAS und FERMI

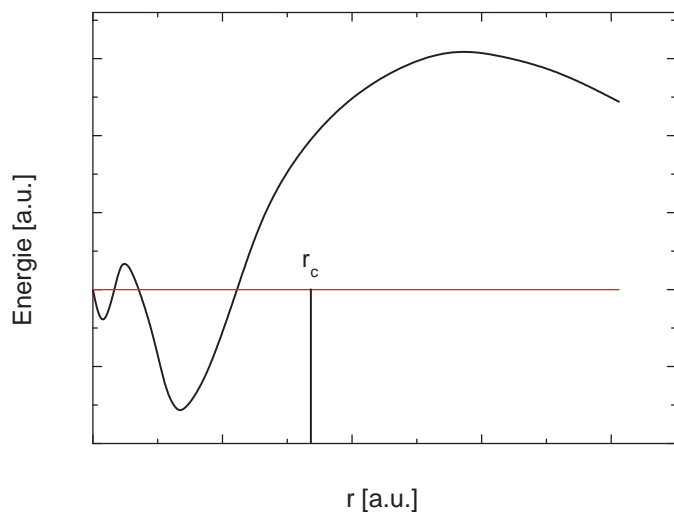


Abb. 6.9. Innerhalb des Core-Radius r_c zeigen die Wellenfunktionen Oszillationen, jenseits davon laufen die Core-Wellenfunktionen und die Pseudowellenfunktion alle zusammen, innerhalb des Core-Radius gibt es viel Freiheit (Kriterien sind Ableitung, Weichheit ..., nach [24]).

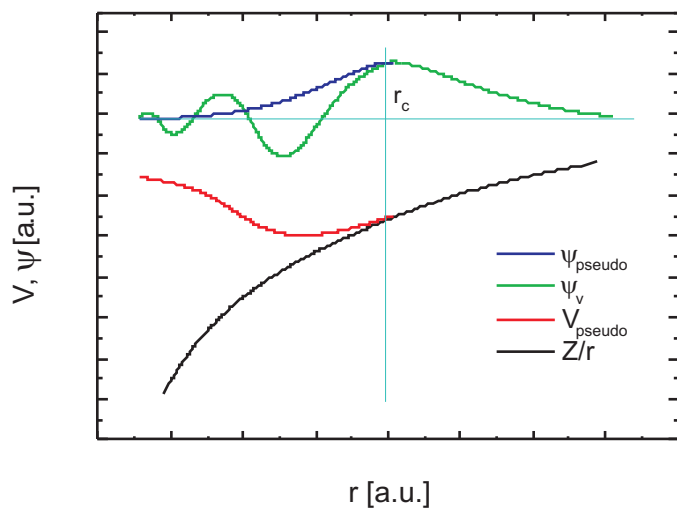


Abb. 6.10. „Wahres“ Potential und „wahre“ Wellenfunktion gegen ihre Pseudo-Varianten. Jenseits des Core-Radius verschmelzen die Wellenfunktionen wie die Potentiale: das Modellpotential liefert außerhalb des Cores die zum wahren Potential gehörige wahre Wellenfunktion, nach [25].

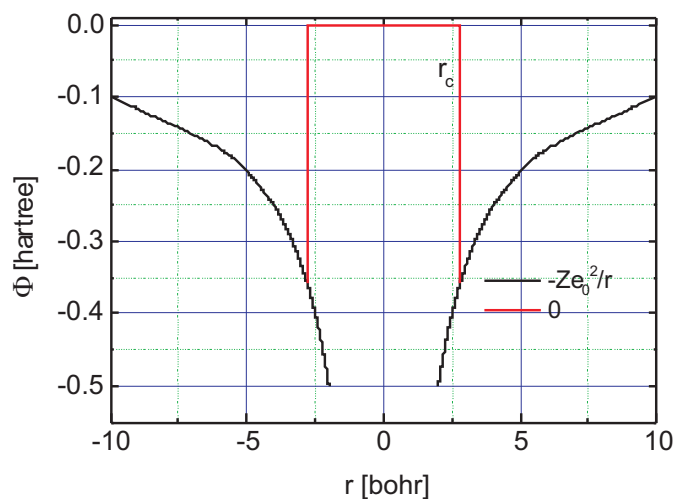


Abb. 6.11. Das *empty core*-Potential von ASHCROFT: Unterhalb des *Core*-Radius wird das Repulsionspotential auf Null gesetzt [26].

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < r_c \\ -Ze_0^2 e^{-k_s r}/r, & r > r_c. \end{cases} \quad (12.48)$$

Die FOURIER-Transformierte $\langle k + q|V(r)|k \rangle$ von (12.48) ist

$$V(k) = -\frac{Ze_0^2}{\varepsilon_0(k^2 + k_s^2)} \cos(kr_c), \quad (12.49)$$

das ASHCROFTsche *empty core*-Potential, dieselbe algebraische Form wie das YUKAWA-Potential. Es enthält außer dem *Core*-Radius r_c keinen weiteren anpaßbaren Parameter, denn k_s , der Abschirmparameter, ist durch die Dichte der Valenzelektronen gegeben [27]. Für Cu mit einer Elektronendichte von $8,5 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$ wird $k_s = 0,55 \text{ \AA}$ (Abb. 11.12). Ist

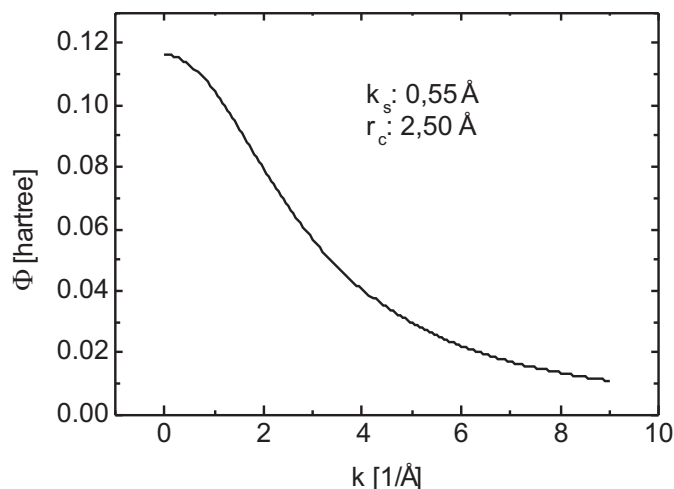


Abb. 6.12. Die FOURIER-Transformierte des *Empty core*-Potentials von ASHCROFT [26].

es für quantitative Rechnungen nicht geeignet, ist es dennoch wertvoll bei Abschätzungen [28]. Es ist ein lokales Potential.

6.5.2.2 Potential von HEINE und ABARENKOW. Ein avancierteres Modell stammt von VOLKER HEINE und seinen Mitarbeitern. Sie berücksichtigten mit den unterschiedlichen Drehimpulsquantenzahlen erstmals, daß die Kompensation von Kristall- und Repulsionspotential je nach (mittlerem) Abstand der Elektronen vom Kern verschieden sein kann (Abb. 11.13). Dadurch wird dieses Modellpotential nicht-lokal:

$$V(r, l) = \begin{cases} \sum_l A_l |l \rangle \langle l|, & r < R_M \\ -Ze_0^2/r, & r > R_M, \end{cases} \quad (12.49)$$

wobei $|l \rangle \langle l| = P_l$ der Projektionsoperator ist, der aus der Wellenfunktion den Anteil mit Drehimpuls l herausfiltert, und die Konstanten R_M und A_l an die spektroskopischen Daten der freien Ionen angepaßt wird. Für das Na-Atom besteht der Ionenrumpf aus den $1s$, $2s$ - und $2p$ -Elektronen. Durch Anpassung der Werte für R_M und A_l ergibt sich aus dem Zweiteilchenproblem $\mathbf{H} + \mathcal{V}_{ps}(r)$ das korrekte Ionisationspotential des $3s$ -Elektrons. Dieses Modellpotential geht in dasjenige von ASHCROFT über, wenn $R_M = r_c$, und die A_l verschwinden.

Die FOURIER-Transformierte $\langle k + q|V(r)|k \rangle$ von (12.49) ist

$$V(k) = -\frac{Ze_0^2}{\varepsilon_0(k^2 + k_s^2)} \cos(kR_M) - \frac{A_M}{\varepsilon_0(k^2 + k_s^2)} (\sin(kR_M) - kR_M \cos(kR_M)). \quad (12.50)$$

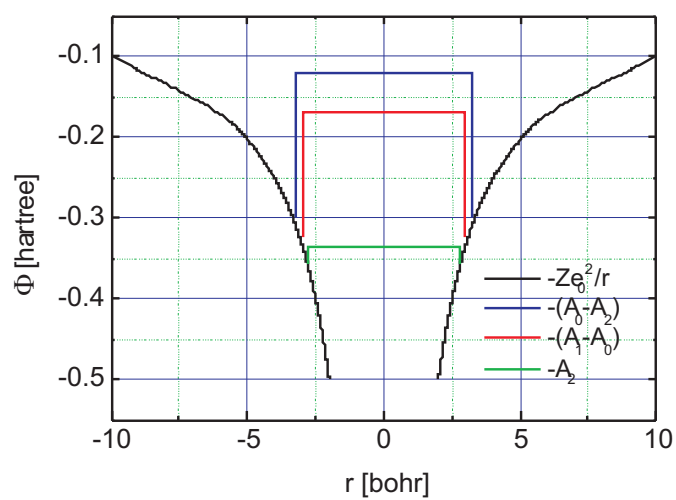


Abb. 6.13. Das Potential von HEINE und ABARENKOW ist ein nicht-lokales Potential: Für verschiedene l werden unterschiedliche Abschirmungen berücksichtigt [29].

7 Reihenentwicklungen

Die beste Einführung der FOURIERSynthese steht im Sommerfeld [33], die für Kugelfunktionen im Jackson [34] und im Joos [35].

7.1 Fouriersynthese

Periodische Funktionen können nach FOURIER aus harmonischen Teilen approximiert werden. Ist die Funktion $f(x)$ definiert im Intervall $-\pi \leq x \leq \pi$, schreiben wir als Summe

$$S_n(x) = A_0 + A_1 \cos x + A_2 \cos 2x + \dots + A_n \cos nx + B_1 \sin x + B_2 \sin 2x + \dots + B_n \sin nx. \quad (13.1)$$

Die A_k, B_k werden nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt; dabei machen wir

$$M = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} [f(x) - S_n(x)]^2 dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varepsilon_n(x)^2 dx \quad (13.2)$$

durch die Wahl der A_k, B_k zu einem Minimum:

$$-\frac{\partial M}{\partial A_k} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varepsilon_n(x) \cos kx dx = 0, k = 0, 1, 2, \dots, n, \quad (13.3.1)$$

$$-\frac{\partial M}{\partial B_k} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varepsilon_n(x) \sin kx dx = 0, k = 1, 2, \dots, n : \quad (13.3.2)$$

also gerade $2n+1$ Gleichungen zur Bestimmung der $2n+1$ unbekanntenen Koeffizienten. Dabei wird also jeder Koeffizient einzeln und endgültig bestimmt. Die in der n ten Näherung aus den Gln. (7.3) zu berechnenden Koeffizienten sollen damit auch in der $(n+1)$ ten Näherung beibehalten werden können. Gl. (7.3.1) lautet ausgeschrieben (Grenzen zwischen $-\pi$ und $+\pi$):

$$A_0 \int \cos kx dx + A_1 \int \cos x \cos kx dx + A_2 \int \cos 2x \cos kx dx + \dots + A_n \int \cos nx \cos kx dx = \int f(x) \cos kx dx. \quad (13.4)$$

Diese Gleichung gilt wegen der Forderung, daß die rechte Seite erstens von n unabhängig sein soll und zweitens die Koeffizienten A_k endgültig sein sollen, auch für die $n+1$ te Näherung; allerdings haben wir auf der linken Seite nun das zusätzliche Glied

$$A_{n+1} \int \cos(n+1)x \cos kx \, dx, \quad (13.5)$$

was aber Gl. (7.4) widerspricht. M. a. W.: dieses Glied muß verschwinden. Das ist aber gleichbedeutend mit der Forderung, daß $\cos(n+1)x$ orthogonal zu allen anderen $\cos kx$, und zwar für beliebiges n :

$$\cos kx \sin lx \, dx = 0, \quad (13.6.1)$$

$$\left. \begin{array}{l} \int_{-\pi}^{\pi} \cos kx \cos lx \, dx \\ \int_{-\pi}^{\pi} \sin kx \sin lx \, dx \end{array} \right\} = \delta_{kl}, \quad (13.6.2)$$

was gleichzeitig eine Normierungsbedingung darstellt. Dies wird in den Übungsaufgaben zu Kap. 7 gezeigt.

Setzt man die Gln. (7.6.2) in die Gln. (7.2) ein, fallen in den mit S_n gebildeten Integralen alle Glieder bis auf das k te fort, und wir erhalten die Koeffizientendarstellung von FOURIER:

$$\left. \begin{array}{l} A_k = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos kx \, dx \\ B_k = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin kx \, dx \end{array} \right\} = k > 0, \quad (13.7.1)$$

dazu aber noch das Glied mit $k = 0$:

$$A_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \, dx. \quad (13.7.2)$$

Aus den Gln. (7.7) ist unmittelbar ersichtlich, daß bei einer geraden Funktion alle B_k verschwinden, und umgekehrt bei einer ungeraden Funktion alle A_k ; auch das Glied A_0 , das eine beliebige Ausgangsamplitude darstellt.

Stellen wir $f(x)$ mit den Gln. (7.7) ausführlich dar (Grenzen immer zwischen $-\pi$ und π) mit q der zu x komplementären Größe:

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{2\pi} \int f(q) \, dq + \\ &+ \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \int f(q) \cos kq \, dq \cdot \cos kx + \\ &+ \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \int f(q) \sin kq \, dq \cdot \sin kx, \end{aligned} \quad (13.8)$$

dann ist mit einem Additionstheorem

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{2\pi} \int f(q) \, dq + \\ &+ \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \int f(q) \cos k(x-q) \, dq, \end{aligned} \quad (13.9)$$

und der EULERSchen Formel für den Cosinus

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \left\{ \int f(q) \, dq + \sum_{k=1}^{\infty} \left(\int f(q) e^{ik(x-q)} \, dq + \int f(q) e^{-ik(x-q)} \, dq \right) \right\} \quad (13.10)$$

ergibt. Wir können nun im letzten Glied in Gl. (7.10) die Summation über positive k genausogut über negative k laufen lassen, dann aber von $-\infty$ bis -1 , und damit fügt sich

das Glied A_0 zwanglos zwischen die positiven und negativen Werte von k ein. So wird schließlich für $f(x)$

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \int f(q) e^{ik(x-q)} dq. \quad (13.11)$$

Die $f(x)$ konstituierenden Summanden verfügen damit über komplexe Koeffizienten C_k :

$$f(x) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} C_k e^{ikx}, \quad C_k = \frac{1}{2\pi} \int f(q) e^{-ikq} dq, \quad (13.12)$$

selbst wenn $f(x)$ reell ist, und mit den EULERSchen Formeln ergibt sich der Zusammenhang zwischen den C_k und den A_k, B_k :

$$C_k = \begin{cases} \frac{1}{2}(A_k - iB_k), & k > 0, \\ \frac{1}{2}(A_{|k|} + iB_{|k|}), & k < 0, \end{cases} \quad (13.13)$$

Da A_0 über keinen trigonometrischen Term verfügt, ist

$$C_0 = A_0. \quad (13.14)$$

7.1.1 Vergleich zur Taylor-Reihe

Während die Genauigkeit der Approximation bei der TAYLOR-Reihe davon abhängt, wie genau die Differentialquotienten an einem Punkt bekannt sind, benötigen wir bei der FOURIER-Reihe eine oszillierende Näherung über das ganze Entwicklungsintervall.

Elegant ist die symmetrische Darstellung der beiden zueinander komplementären Funktionen, indem der Faktor $\frac{1}{2\pi}$ auf beiden gleichmäßig nach

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(q) e^{iqx} dq \wedge \varphi(q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-iqx} dx \quad (13.15)$$

verteilt wird.

7.2 Kugelfunktionen

Die im Abschn. 2.2 durchgeführte Multipolentwicklung nach cartesischen Koordinaten soll hier ergänzt werden durch die sphärische Entwicklung, zu der Kugelfunktionen benötigt werden.

7.2.1 Legendresche Polynome

7.2.1.1 Die erzeugende Funktion. Wir wollen das Potential einer Einheitsladung am Punkte P berechnen, die sich im Abstand 1 vom Ursprung (allgemein: $r_0 = x_0 + y_0 + z_0$) befinden solle (Abb. 7.1). Der Abstand von der Ladung sei r' , dann ist mit dem Cosinussatz:

$$\Phi = \frac{1}{r'} = \frac{1}{\sqrt{1 + r^2 - 2r \cos \vartheta}} = \frac{1}{\sqrt{1 + r(r - 2x)}} \quad (13.16)$$

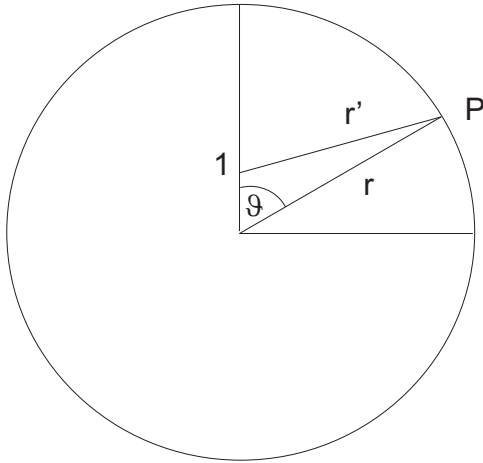


Abb. 7.1. Zur Definition der erzeugenden Funktion: Man geht vom NEWTONSchen Potential aus und verschiebt den Nullpunkt, hier nach $(0,1)$.

Für kleine r können wir die Wurzel nach r entwickeln und erhalten eine in Potenzen von r ansteigende Reihe, deren Koeffizienten die Glieder der LEGENDRESchen Polynome sind:¹

$$\frac{1}{\sqrt{1+r(r-2x)}} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x)r^n. \quad (13.17)$$

Das ist die erzeugende Funktion der LEGENDRESchen Polynome. Als Randbedingungen fordern wir, daß

- die Normierungsbedingung

$$P_n(1) = 1 \quad (13.18)$$

gilt, daß

- für das erste Glied

$$P_0(x) = 1 \quad (13.19)$$

gilt, und daß

- die Koeffizienten P_n in jeder Näherung endgültig sind. Dazu ist erforderlich, daß die Polynome zueinander orthogonal sind, wie das für die FOURIER-Reihen gezeigt wurde. Damit kann jede Funktion im Intervall $-1 \leq x \leq 1$ nach den LEGENDRE-Polynomen entwickelt werden.

Wir zeigen das für die ersten Polynome, indem wir für die einzelnen Polynome die Koeffizienten bestimmen, die Integrale sind in den o. a. Grenzen zwischen -1 und $+1$ zu nehmen.

¹Dabei wird $y = r^2 - 2rx$ gesetzt und die Wurzel nach den binomischen Formeln nach $\frac{1}{\sqrt{1+y}} \approx 1 - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{4}y^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{5}{6}y^3 + \dots$ entwickelt (s. Aufgabe 7.2).

7.2.1.2 P_0 und P_1 .

$$\int_{-1}^1 P_0 P_1 dx = 0 \quad (13.20)$$

mit den Testfunktionen

$$P_0(x) = 1 \wedge P_1(x) = ax + b : \quad (13.21)$$

$$\int_{-1}^1 (ax + b) dx = \frac{ax^2}{2} + bx \Big|_{-1}^1 = \frac{a}{2}[1 - (-1)] + b = 0 \Rightarrow b = 0. \quad (13.22)$$

Damit ist

$$P_1(1) = 1 \Rightarrow a = 1 \Rightarrow P_1(x) = x. \quad (13.23)$$

7.2.1.3 P_0 , P_1 und P_2 . Wir haben nun drei Bedingungen, also benötigen wir drei Gleichungen:

$$\int P_0 P_2 dx = 0 \wedge \int P_1 P_2 dx = 0. \quad (13.24)$$

Unsere Startgleichungen sind

$$P_0 = 1; P_1 = ax + b; P_2 = ax^2 + bx + c. \quad (13.25)$$

$$\int_{-1}^1 P_0 P_2 dx = \frac{a}{3}x^3 + \frac{b}{2}x^2 + cx \Big|_{-1}^1 = \left(\frac{a}{3} + b + c\right) - \left(-\frac{a}{3} + b - c\right) = 0. \quad (13.26.1)$$

Daraus folgt

$$\frac{2a}{3} + 2c = 0 \Rightarrow c = -\frac{a}{3}. \quad (13.26.2)$$

$$\int_{-1}^1 P_1 P_2 dx = \frac{a^2}{4}x^4 + \frac{2ab}{3}x^3 + \left(\frac{b^2}{2} + \frac{ca}{2}\right)x^2 + cbx \Big|_{-1}^1, \quad (13.27.1)$$

$$\int_{-1}^1 P_1 P_2 dx = \left(\frac{a^2}{4} + \frac{2ab}{3} + \frac{b^2}{2} + \frac{ca}{2} + cb\right) - \left(\frac{a^2}{4} - \frac{2ab}{3} + \frac{b^2}{2} + \frac{ca}{2} - cb\right), \quad (13.27.2)$$

$$\int_{-1}^1 P_1 P_2 dx = \frac{4}{3}ab + 2cb = 0. \quad (13.27.3)$$

Mit $c = -\frac{a}{3}$ folgt

$$\int_{-1}^1 P_1 P_2 dx = \frac{2}{3}ab - \frac{1}{3}ab = 0 \Rightarrow b = 0. \quad (13.27.4)$$

$$P_2(x) = a \left(x^2 - \frac{1}{3}\right). \quad (13.27.5)$$

Mit der Normierungsbedingung $P_2(1) = 1$ folgt

$$P_2(x) = \frac{3}{2} \left(x^2 - \frac{1}{3} \right) = \frac{3}{2} x^2 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} (3x^2 - 1). \quad (13.28)$$

Da nach Voraussetzung $x = \cos \vartheta$, ist

$$P_2(\cos \vartheta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1), \quad (13.29)$$

in dem wir den winkelabhängigen Anteil der d_z -Funktion wiedererkennen. Das Polynom mit der veränderlichen $\cos \vartheta$ als Argument wird *Kugelfunktion* genannt.

Damit haben wir die Koeffizienten der Entwicklung von (7.17) in Potenzen von r ermittelt. Die höheren Glieder lauten

$$P_3(x) = \frac{5}{2} x^3 - \frac{3}{2} x, \quad (13.30)$$

$$P_4(x) = \frac{35}{8} x^4 - \frac{15}{4} x^2 + \frac{3}{8} : \quad (13.31)$$

Die P_{2n} sind gerade, die P_{2n+1} sind ungerade Polynome mit lauter rationalen Koeffizienten (s. Abbn. 7.2).

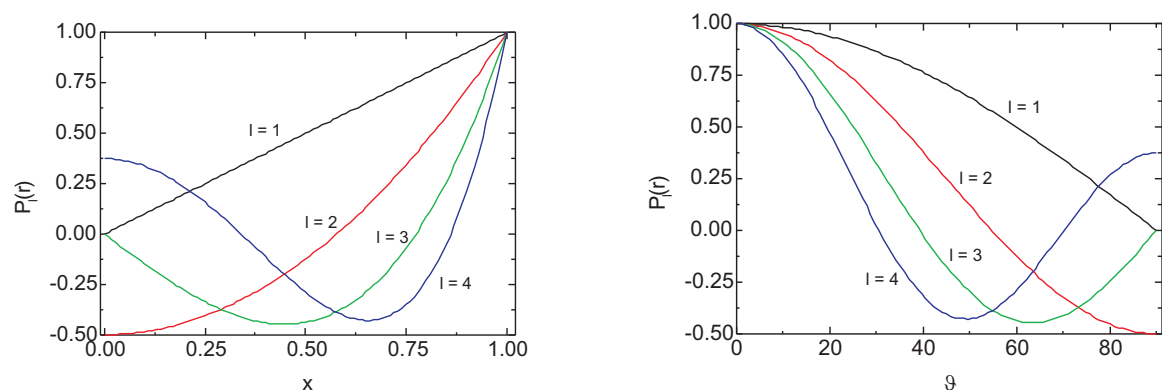


Abb. 7.2. Die ersten LEGENDRESchen Polynome gegen x und gegen ϑ .

7.2.1.4 Rekursionsbeziehungen. Die Gleichung (7.17) lautet ausgeschrieben:

$$\frac{1}{\sqrt{1+r(r-2x)}} = P_0(x) + P_1(x)r^1 + P_2(x)r^2 + \dots + P_n(x)r^n + P_{n+1}(x)r^{n+1}, \quad (13.32)$$

aus der sich durch Differenzierung nach r

$$\frac{x-r}{\sqrt{1+r(r-2x)}} = P_1(x) + 2rP_2(x) + \dots + nr^{n-1}P_n(x) + (n+1)P_{n+1}(x)r^n \quad (13.33.1)$$

oder

$$\frac{x-r}{\sqrt{1+r(r-2x)}} = (P_1(x) + 2P_2(x)r^1 + \dots + nP_n(x)r^{n-1} + (n+1)P_{n+1}(x)r^n)(1+r(r-2x)) \quad (13.33.2)$$

ergibt. Entwickelt man links nach Potenzen von r , ergibt sich eine Rekursionsbeziehung zwischen P_{n-1} , P_n und P_{n+1} :

$$\begin{aligned} (x-r)(P_0(x) + P_1(x)r + \dots + P_n(x)r^n + P_{n+1}(x)r^{n+1}) &= \\ (P_1(x) + 2P_2(x)r^1 + \dots + nP_n(x)r^{n-1} + (n+1)P_{n+1}(x)r^n)(1+r(r-2x)). & \end{aligned} \quad (13.33.3)$$

Sortiert man nach gleichen Potenzen von r , erhält man nach etwas umständlicher Algebra

$$(2n+1)xP_n(x) = nP_{n-1}(x) + (n+1)P_{n+1}(x), \quad (13.34.1)$$

entsprechend bei Differentiation nach x :

$$(2n+1)P_n(x) = P'_{n+1}(x) - P'_{n-1}(x). \quad (13.34.2)$$

7.2.1.5 Formel von Rodrigues Die LEGENDRESchen Polynome können auch direkt aus der Formel von RODRIGUES gewonnen werden:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (13.35)$$

Insbesondere folgt hieraus auch für jeden Grad $P_n(1) = 1$.

7.2.2 Zugeordnete Legendresche Kugelfunktionen

Unter Kugelfunktionen des Grades l und der Ordnung m wollen wir die (normierten) LEGENDRESchen Polynome verstehen, deren Argument die Cosinusfunktion ist:

$$\Theta_l^m(\cos \vartheta) = C_l^m P_l^m. \quad (13.36)$$

Ihre Differentialgleichung ist mit $x = \cos \vartheta$

$$\frac{d}{dx} \left((1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) \Theta = 0, \quad (13.37)$$

sie heißt allgemeine LEGENDRESche Differentialgleichung, und ihre Lösungen sind die zugeordneten LEGENDRESchen Polynome. Mit $m^2 = 0$ erhält man die LEGENDRESche Differentialgleichung, und es ergeben sich die LEGENDRESchen Polynome:

$$\frac{d}{dx} \left((1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right) + l(l+1)\Theta = 0. \quad (13.38)$$

7.2.3 Zugeordnete Kugelflächenfunktionen

Unter den zugeordneten Kugelflächenfunktionen oder *spherical harmonics* verstehen wir das Produkt aus einer Kugelfunktion Θ_l^m und einer trigonometrischen Funktion Φ_m (s. Tab. 13.1):

$$Y_l^m = \Theta_l^m(\vartheta)\Phi_m(\varphi). \quad (13.39)$$

Tabelle 7.1. Zugeordnete Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\vartheta\varphi)$.

l	$Y_l^m(\vartheta, \varphi)$
0	$Y_0^0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
1	$Y_1^{\pm 1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
2	$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2}\right)$
2	$Y_2^{\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$
2	$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$

7.3 Aufgaben und Lösungen

Aufgabe 7.1 Zeigen Sie, daß

$$u = \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l \quad (1)$$

die Gleichung

$$(1 - x^2)u'' - 2x(m+1)u' + (l(l+1) - m(m+1))u = 0 \quad (2)$$

löst!

Lösung. Die Funktion

$$v = (x^2 - 1)^l \quad (3)$$

gehört der Gleichung

$$(1 - x^2) \frac{dv}{dx} + 2xlv = 0 : \quad (4)$$

$$-(1 - x^2) \frac{dv}{dx} = 2xlv, \quad (5)$$

$$(x^2 - 1) \frac{dv}{dx} = 2xlv, \quad (6)$$

Variablentrennung:

$$\frac{x^2 - 1}{2x dx} = \frac{lv}{dv}; \quad (7)$$

$$\int \frac{2xl dx}{x^2 - 1} = \int \frac{dv}{v}. \quad (8)$$

$$l \ln |x^2 - 1| = \ln |v| \Rightarrow x^2 - 1 = v. \quad (9)$$

Differenziert man Gl. (2) $(l + m + 1)$ -mal und setzt

$$v^{(l+m)} = \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(x^2 - 1)^l = u_1, \quad (10)$$

so erhält man die Urfunktion

$$(-1)(x^2 - 1) \frac{dy}{dx} + 2xlv = 0, \quad (11)$$

aus der als Ableitungen folgen:

7.3.1 Ableitungen

1. Ableitung: $l, m = 0$

$$(1 - x^2) \frac{d^2v}{dx^2} - 2x \frac{dv}{dx} + 2l \left(v + x \frac{dv}{dx} \right) = 0 \quad (12)$$

$$(1 - x^2) \frac{d^2v}{dx^2} - 2x \frac{dv}{dx} = 0. \quad (13)$$

2. Ableitung: $l = 1, m = 0$

$$(1 - x^2) \frac{d^3v}{dx^3} - 4x \frac{d^2v}{dx^2} - 2 \frac{dv}{dx} + 2l \left(2 \frac{dv}{dx} + x \frac{d^2v}{dx^2} \right) = 0; \quad (13)$$

$$(1 - x^2) \frac{d^3v}{dx^3} - 2x \frac{d^2v}{dx^2} + 2 \frac{dv}{dx} = 0. \quad (14)$$

3. Ableitung: $l = 2, m = 0$

$$(1 - x^2) \frac{d^4v}{dx^4} - 2x \frac{d^3v}{dx^3} - 4 \frac{d^2v}{dx^2} - 4x \frac{d^3v}{dx^3} - 2 \frac{d^2v}{dx^2} + 2l \left(2 \frac{d^2v}{dx^2} + x \frac{d^3v}{dx^3} + \frac{d^2v}{dx^2} \right) = 0. \quad (15)$$

$$(1 - x^2) \frac{d^4v}{dx^4} - 2x \frac{d^3v}{dx^3} + 6 \frac{d^2v}{dx^2} = 0. \quad (16)$$

l . Ableitung: $l = l, m = 0$

$$(1 - x^2) \frac{d^{l+2}v}{dx^{l+2}} - 2x \frac{d^{l+1}v}{dx^{l+1}} + l(l+1) \frac{d^l v}{dx^l} = 0. \quad (17)$$

$l+1$. Ableitung: $l = l, m = 1$

$$(1 - x^2) \frac{d^{l+3}v}{dx^{l+3}} - 4x \frac{d^{l+2}v}{dx^{l+2}} + (-2 + l(l+1)) \frac{d^{l+1}v}{dx^{l+1}} = 0. \quad (18)$$

$l+2$. Ableitung: $l = l, m = 2$

$$(1 - x^2) \frac{d^{l+4}v}{dx^{l+4}} - 6x \frac{d^{l+3}v}{dx^{l+3}} + (-6 + l(l+1)) \frac{d^{l+2}v}{dx^{l+2}} = 0. \quad (19)$$

$l+3$. Ableitung: $l = l, m = 3$

$$(1 - x^2) \frac{d^{l+5}v}{dx^{l+5}} - 8x \frac{d^{l+4}v}{dx^{l+4}} + (-12 + l(l+1)) \frac{d^{l+3}v}{dx^{l+3}} = 0. \quad (20)$$

$l+4$. Ableitung: $l = l, m = 4$

$$(1 - x^2) \frac{d^{l+6}v}{dx^{l+6}} - 10x \frac{d^{l+5}v}{dx^{l+5}} + (-20 + l(l+1)) \frac{d^{l+4}v}{dx^{l+4}} = 0. \quad (21)$$

daraus ergibt sich

$$-4x = -2x(1+1) \Leftrightarrow -2x(m+1), m = 1, \quad (22.1)$$

$$-6x = -2x(2+1) \Leftrightarrow -2x(m+1), m = 2, \quad (22.2)$$

$$-10x = -2x(4+1) \Leftrightarrow -2x(m+1), m = 4; \quad (22.2)$$

außerdem

$$m = 1 : -2 + l(l+1), \quad (23.1)$$

$$m = 2 : -6 + l(l+1), \quad (23.2)$$

$$m = 3 : -12 + l(l+1), \quad (23.3)$$

$$m = 4 : -20 + l(l+1); \quad (23.4)$$

allgemeiner: $-2, -6, -12, -20$ sind Glieder der Folge $\langle -m^2 - m \rangle = \langle -m(m+1) \rangle$, was man mit $l(l+1)$ als binomische Formel

$$-m(m+1) + l(l+1) = (l+m+1)(l-m) \quad (24)$$

schreiben kann, und mit Gl. (10)

$$v^{(l+m)} = \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(x^2 - 1)^l = u_1 \quad (10)$$

können wir Gl. (11) schreiben als

$$(1 - x^2)u_1'' - 2x(m+1)u_1' + (l(l+1) - m(m+1))u_1 = 0 : \quad (2)$$

Daher müssen die Funktionen u der Gl. (1) und u_1 der Gl. (10) einander proportional sein:

$$u = \text{const} \cdot u_1. \quad (25)$$

8 Elektromagnetische Masse

Im folgenden Kapitel soll, nachdem wir einige Grundlagen rekapituliert haben, eine der Schwierigkeiten etwas genauer beleuchtet werden, denen sich die Physiker am Beginn des 19. Jahrhunderts ausgesetzt sahen. Sie lehnt sich eng an die Darstellung im Kapitel 28 des 2. Bandes der FEYNMAN Lectures und das letzte Kapitel im JACKSON an.

8.1 Die Feldenergie einer Punktladung

Die Energiedichte eines elektromagnetischen Feldes ist im Vakuum gegeben durch

$$u = \frac{1}{2} (\varepsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2), \quad (16.1)$$

im elektrischen Feld allein (Ladung in Ruhe):

$$u = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2. \quad (16.2)$$

Das elektrische Feld einer Punktladung Q ist

$$E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Q}{r^2}, \quad (16.3)$$

damit

$$u = \frac{Q^2}{32\pi^2\varepsilon_0 r^4}. \quad (16.4)$$

Damit ergibt sich die gesamte Energie U , wenn man über das Volumenelement $4\pi r^2 dr$ integriert:

$$U_{\text{elec}} = \int_a^\infty u \cdot 4\pi r^2 dr = \int_a^\infty \frac{Q^2}{8\pi\varepsilon_0 r^2} dr, \quad (16.5)$$

wobei a der Radius der Kugel sei, auf der die Ladung gleichmäßig verteilt ist, so daß man erhält:

$$U_{\text{elec}} = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{a}, \quad (16.6)$$

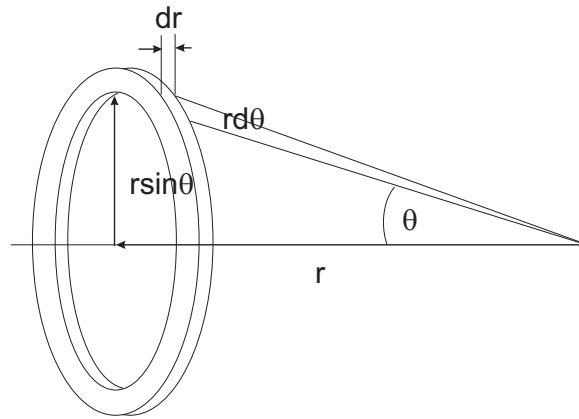


Abb. 8.1. Das bei der Integration benötigte Volumenelement $2\pi r^2 \sin \Theta d\Theta dr$.

was solange ein zufriedenstellendes Ergebnis ist, bis $a \rightarrow 0$. Zwar handelt es sich um die Energie selbst, die ruhig sehr groß sein kann (man denke an mc^2 !), aber wenn sich herausstellen sollte, daß diese Gleichung auch für *Energieänderungen* zuträfe, kämen wir in Schwierigkeiten.

8.2 Der Impuls einer bewegten Ladung

Genauso, wie ein Feld Träger von Energie ist, besitzt es auch einen definierten Impuls einer bestimmten Dichte \mathbf{g} , die aus dem POYNTING-Vektor resultiert (s. Aufg. 16.3):

$$\mathbf{g} = \frac{1}{c^2} \mathbf{S} = \varepsilon_0 \mathbf{E} \times \mathbf{B} = \varepsilon_0 \mathbf{E} \times \mu_0 \mathbf{H} = \frac{1}{c^2} \mathbf{E} \times \mathbf{H}, \quad (16.7)$$

was mit der aus dem FARADAYSchen Gesetz folgenden Beziehung

$$\mathbf{B} = \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{E}}{c^2} \quad (16.8)$$

für den Betrag von \mathbf{g} in Richtung von \mathbf{v}

$$g = \frac{\varepsilon_0 v}{c^2} E^2 \sin \Theta \quad (16.9)$$

ergibt; hier ist das Volumenelement ein Ring (Abb. 16.1) $2\pi r^2 \sin \Theta d\Theta dr$, womit der gesamte Impuls

$$\mathbf{p} = \int_{r=0}^{r=\infty} \int_{\Theta=0}^{\Theta=\pi} \frac{\varepsilon_0 v}{c^2} E^2 \sin^2 \Theta 2\pi r^2 \sin \Theta d\Theta dr \quad (16.10)$$

wird. Das Integral ist

$$\int \sin^3 \Theta d\Theta = -\cos \Theta + \frac{1}{3} \cos^3 \Theta + \text{const}, \quad (16.11)$$

so daß sich für den Impulsintegral in den Grenzen $\Theta = 0$ und π schließlich ergibt ($\frac{4}{3}$):

$$\mathbf{p} = \frac{8\pi\varepsilon_0 v}{3c^2} \int E^2 r^2 dr. \quad (16.12)$$

Dieses Integral (Gl. 16.1) haben wir gerade gelöst; es ist mit $E = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$: $\frac{Q^2}{16\pi^2\varepsilon_0^2 a}$

$$\mathbf{p} = \frac{2}{3} \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\mathbf{v}}{ac^2}. \quad (16.13)$$

Lösen wir uns von dem SI-Faktor und schreiben

$$\frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_0} \rightarrow e_0^2, \quad (16.14)$$

$$\mathbf{p} = \frac{2}{3} \frac{e_0^2}{ac^2} \mathbf{v} : \quad (16.15)$$

Der Impuls ist proportional der Geschwindigkeit! Also ist der Faktor dazwischen die (oder zumindest eine) Masse:

$$m_{\text{elec}} = \frac{2}{3} \frac{e_0^2}{ac^2}. \quad (16.16)$$

8.3 Ist alles elektromagnetische Masse?

Annahme: es gibt keine mechanische Masse; alle Masse ist elektromagnetischer Natur, dann ist mit m_e der Elektronenmasse

$$a = \frac{2}{3} \frac{e_0^2}{m_e c^2}, \quad (16.17)$$

wobei

$$r_0 = \frac{e_0^2}{m_e c^2} \quad (16.18)$$

der sog. **klassische Elektronenradius** ist und einen Wert von $2,82 \times 10^{-13}$ cm hat, also 10 ppm des Atomdurchmessers.¹

LORENTZ fand bereits vor EINSTEIN, daß die Gl. (16.15) um den Faktor

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (16.19)$$

bei Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit erweitert werden muß:

¹Der Grund, warum r_0 und nicht a als Radius bezeichnet wird, hat historische Gründe, die hauptsächlich in den unterschiedlichen Maßsystemen liegen (elektrostatisches und elektromagnetisches cgs-System, ein System, das diese beiden verband, und das Heavyside-System).

$$p = \frac{2}{3} \frac{e_0^2}{ac^2} \cdot \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (16.20)$$

Einige Jahre später lag auch die EINSTEINSche Formel $E = mc^2$ in der Luft, und es ergab sich für Elementarladungen folgende Diskrepanz (in Gl. (16.6) muß dazu einfach $Q^2/4\pi\epsilon_0$ durch e_0^2 substituiert werden, und Gl. (16.17) in Gl. (16.21) eingesetzt werden):²

$$U_{\text{elec}} = \frac{1}{2} \frac{e_0^2}{a}, \quad (16.21)$$

$$m_{\text{elec}} = \frac{2}{3} \frac{e_0^2}{ac^2}. \quad (16.16)$$

$$U_{\text{elec}} = \frac{3}{4} m_{\text{elec}} c^2 \text{ statt } E = mc^2, \quad (16.22)$$

ein ähnliches, aber dennoch ungleiches Resultat (s. a. [30]).

Angenommen, das Elektron wäre ein klassisches Teilchen, vielleicht eine Kugel, auf deren Oberfläche die Elementarladung verteilt wäre, so würde es zweifellos Energie kosten, die Kugel vor dem Zerplatzen zu schützen. Diese nicht-elektrostatischen Kräfte, die ähnlich wirken sollten wie die Oberflächenspannung eines flüssigen Tropfens, wurden nach ihrem Entdecker POINCARÉ-Kräfte genannt, und damit war klar: die Materie konnte nicht vollständig elektrodynamisch erklärt werden.

8.4 Das sich beschleunigt bewegte Elektron

Offensichtlich ist das Problem die endliche Ausdehnung des Elektrons, wodurch bei einer Beschleunigung sich ändernde elektrische und magnetische Felder entstehen, die andere Teile der Ladungskugel retardierend, d. h. zeitabhängig verzögert, beeinflussen.

²Dabei ergibt sich die EINSTEINSche Formel durch Entwickeln des Nenners von

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}},$$

also

$$m \approx m_0 \left(1 + \frac{1}{2} \beta^2 \right),$$

damit wird für die Differenz Δm

$$\Delta m = m - m_0 \approx m_0 \cdot \frac{1}{2} \beta^2,$$

was nach Multiplikation mit c^2 in

$$\Delta m c^2 = \frac{m_0}{2} v^2$$

übergeht: $\Delta m c^2$ ist die zusätzliche kinetische Energie der Partikel.

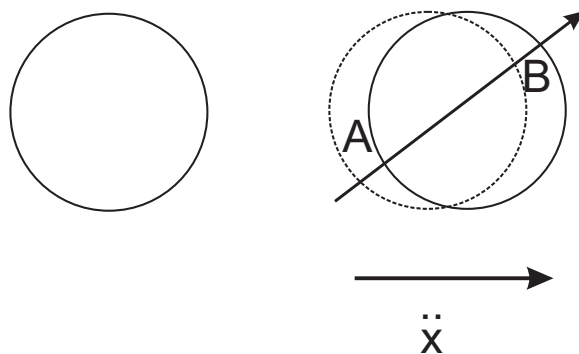


Abb. 8.2. In einem beschleunigten Elektron (re.) treten im Gegensatz zu einem ruhenden Elektron (lks.) retardierende Kräfte auf (sog. PLANCKSche Strahlungsdämpfungskraft).

Man spricht von der „Kraft des Elektrons auf sich selbst“. Selbst wenn das Elektron „masse“los wäre, müßte diese magnetische Feldenergie aufgebaut werden, die der Beschleunigungsarbeit $\frac{m}{2}v^2$ entspricht. Wird das Elektron wieder abgebremst, bewirkt die Schwächung des Magnetfeldes, daß das Elektron nach dem Induktionsgesetz noch weitergetrieben wird (was mechanisch der Trägheit entspricht). Diese Kraft heißt PLANCKSche Strahlungsdämpfungskraft, und wir erhalten bei einer auf einer Kugeloberfläche homogen verteilten Elementarladung e_0

$$F = \frac{2}{3} \frac{e_0^2}{ac^2} \frac{d^2x}{dt^2} - \frac{2}{3} \frac{e_0^2}{c^3} \frac{d^3x}{dt^3} + \dots \quad (16.23)$$

- im ersten Term (Beschleunigungsterm) ist offenbar die elektromagnetische Masse aus Gl. (16.15) enthalten (bei Annahme einer sphärischen Ladungsverteilung ist dieser Faktor $\frac{2}{3}$, sonst sind andere Faktoren einzusetzen).
- Der Dämpfungsterm berücksichtigt, daß nach Term (1) beschleunigt bewegte Ladungen elektromagnetische Energie abstrahlen; er ist unabhängig von der angenommenen Verteilung der Ladung und auch vom Elektronenradius, denn je punktförmiger die Ladungsdichte und ihre Verteilung, um so geringer die unterschiedlichen Einflüsse auf andere Teile der Ladungskugel.
- Lassen wir die Kugel schrumpfen, ist das ohne Belang für die Rückwirkung, jedoch wird der Beschleunigungsterm singulär!

Auf Grund der Abstrahlung ist die Beschleunigung, die eine bestimmte Kraft verursacht, auf eine Ladung der Masse m geringer als auf eine neutrale Kugel gleicher Masse; daher ist der Dämpfungsterm vom Beschleunigungsterm abzuziehen, und die abgegebene Leistung ist gleich der im Zeitintervall aufgenommenen Energie. Im Großen wird das als Antennen- oder Strahlungswiderstand bezeichnet, und wir erklären das mit dem Einfluß der gegenphasig aufeinander wirkenden Ströme. Aber für eine einzelne Ladung, die ins Vakuum abstrahlt?

Eine periodisch angeregte Ladung strahlt elektromagnetische Leistung ab nach

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2}{3} \frac{(e_0 \ddot{x})^2}{c^3}, \quad (16.24)$$

und da Leistung neben Energie/Zeit auch als Kraft \cdot Geschwindigkeit definiert ist, setzen wir mit Gl. (2.83) an:

$$\frac{dE}{dt} = F \frac{dx}{dt} = \frac{2}{3} \frac{e_0^2}{ac^2} \frac{d^2x}{dt^2} \frac{dx}{dt} - \frac{2}{3} \frac{e_0^2}{c^3} \frac{d^3x}{dt^3} \frac{dx}{dt} + \dots \quad (16.25)$$

Im Produkt der ersten und zweiten Ableitung erkennen wir nach der Produktregel der Differentialrechnung

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = 2 \frac{dx}{dt} \frac{d^2x}{dt^2} \quad (16.26)$$

die kinetische Energie $\frac{1}{2}m\dot{x}^2$ und deren zeitliche Änderung, der zweite Term in Gl. (16.26) ist jedoch verschieden von der rechten Seite der Gl. (16.24). Der Unterschied liegt darin, daß Gl. (16.24) für die Abstrahlung einer schwingenden, also periodisch angeregten, Ladung abgeleitet wurde, während Gl. (16.26) allgemein gilt. Die sieht man leicht, indem man auf Gl. (16.26) ebenfalls die Produktregel anwendet:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \frac{d^2x}{dt^2} \right) = 2 \frac{d^2x}{dt^2} \frac{dx}{dt} + \frac{dx}{dt} \frac{d^3x}{dt^3}, \quad (16.27)$$

so daß

$$\frac{dx}{dt} \frac{d^3x}{dt^3} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \frac{d^2x}{dt^2} \right) - \frac{d^2x}{dt^2}. \quad (16.28)$$

Der zeitliche Mittelwert des ersten Terms ist für eine periodische Bewegung Null, der zweite Term ist als Quadrat immer positiv, also auch sein Mittelwert. Für eine periodische Bewegung fällt damit ausgerechnet der Dämpfungsterm weg, der einer der Triumphe der LORENTZschen Strahlungstheorie war.

Aus dieser Sackgasse

- Was passiert bei $r = a$?
- Was ist, wenn das Elektron punktförmig wird?
- Aber ein Teil, vielleicht der wesentliche Teil, der Materie **muß** elektromagnetischer Natur sein!

fand man bis heute nicht heraus. Lösungsansätze existieren von

- M. BORN: nichtlineare MAXWELL-Theorie,
- P.A.M. DIRAC: keine retardierenden, sondern fortschreitende Kräfte,
- R.P. FEYNMAN: Quantenelektrodynamik,
- F. BOPP: nichtlokale Theorie mit Vierervektoren.

Tabelle 8.1. Eigenschaften von Elementarteilchen (Δm ist der Massenunterschied zwischen dem geladenen und dem vergleichbaren neutralen Elementarteilchen).

<i>Teilchen</i>	<i>Ladung</i> e_0	<i>Masse</i> [MeV]	Δm [MeV]
n	0	939,5	
p	+1	938,2	-1,3
π	0	135,0	
π	± 1	139,6	+4,6
K	0	497,8	
K	± 1	493,9	-3,9
Σ	0	1191,5	
Σ	+1	1189,4	-2,1
Σ	-1	1196,0	+4,5

8.5 Elementarteilchen

Wir müssen also auf die Suche nach Partikeln gehen, die gleich oder nahezu gleich schwer sind, aber einmal geladen sind und einmal neutral. Aus der Beobachtung der unterschiedlichen Eigenschaften müßte eine Antwort auf die Frage nach der elektromagnetischen Masse möglich sein.

In Tabelle 16.1 sind die Eigenschaften einiger Elementarteilchen aufgelistet. Wie wir wissen, werden die Nucleonen durch die starke Wechselwirkung zusammengehalten, die um ein Vielfaches fester als die elektrostatische Abstoßung ist.

Nehmen wir als erstes Neutron und Proton: fast die gleiche Masse, aber einmal neutral, einmal Ladung +1; die Restenergie ($E = mc^2$) ist 1,3 MeV, was ungefähr 2,6 Elektronenmassen ist. Jedoch ist das Neutron nicht leichter, sondern schwerer als das Proton.

Dagegen verhalten sich die π -Mesonen genau im erwünschten Rahmen. Die Restenergie von 4,6 MeV könnte also elektromagnetischer Natur sein; sie würde einem Radius zwischen 3 und $4 \cdot 10^{-14}$ cm entsprechen, wenn wir die untere Grenze des Integrals für die Energie des Feldes genau dorthin legen.

Vermutlich ist die Struktur des Neutrons auch wesentlich komplizierter; zumindest läßt die Tatsache, daß Neutronen zwar nach außen neutral, aber dennoch ein magnetisches Moment haben, darauf schließen.

- Die MAXWELLSche Theorie sagt die Existenz einer elektromagnetischen Masse voraus, aber es ist nicht möglich, eine konsistente Theorie aufzustellen.
- Es gibt experimentelle Hinweise auf die Existenz einer elektromagnetischen Masse.
- All diese Massen erweisen sich als in der Größenordnung der Elektronenmasse liegend.

Andererseits weist das Elektron nach allem, was wir heute experimentell wissen, keine Substruktur auf.

Und wir verstehen nun, warum es LORENTZ gelang, aufgrund der Hypothese der elektromagnetischen Masse die richtige Formel zu finden. Er fand nämlich vor EINSTEIN, daß die MAXWELL-Gleichungen nach der nach ihm benannten Metrik invariant sind. Außerdem gilt die Beziehung für die relativistische Masse nicht nur für geladene Teilchen, sondern für alle Teilchen.

Das vorläufige Ende dieser Diskussion wurde mit der von H. DAVID POLITZER, FRANK WILCZEK und DAVID J. GROSS begründeten Quantenchromodynamik, QCD, geschrieben. Danach bestehen zwischen den unbeobachtbaren Unterbausteinen der Elementarteilchen, den sog. *Quarks*, Kräfte, die man auch als Klebekräfte, sog. *Gluonen*, bezeichnet. Quarks ziehen sich um so stärker an, je weiter man sie voneinander entfernt, während die Wechselwirkung bei kleinen Abständen am schwächsten ist. Charakteristikum dieser Kraft ist die *asymptotische Freiheit*, die oft mit einem Gummiband verglichen wird — POINCARÉ läßt grüßen: Je stärker man zieht, desto stärker wird der Widerstand.

Nach der QCD erhalten die Quarks zusätzlich zur elektrischen Ladung noch eine Farbe: rot, blau oder grün. Nur, wenn bei der Verbandlung „weiß“ oder „neutral“ herauskomme, könnten sich die Quarks zusammenschließen, z. B. zwei up-Quark und ein down-Quark ergeben ein Proton.

8.6 Aufgaben und Lösungen

Aufgabe 8.1 Die Energiedichte eines geladenen Plattenkondensators ist $\frac{1}{2} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}$, was man bei Proportionalität zwischen \mathbf{D} und \mathbf{E} oft schreiben kann als $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}$. In normaler Atmosphäre tritt oberhalb von $2,5 \cdot 10^6$ V/m Funkenüberschlag auf. Welche Energiedichte hat das elektrische Feld ($\varepsilon = 1$)? $\rho = 27,5$ J/m³.

Aufgabe 8.2 Berechnen Sie die Beschleunigung einer kugelförmigen, perfekt absorbierenden Partikel mit einem Radius von 10^{-4} cm und einer Dichte von 2 g/cm³ durch den Strahlungsdruck des Sonnenlichts, wenn es sich in einem gut evakuierten Glasgefäß befindet. Die Solarkonstante ist $1,4 \cdot 10^{-1}$ W/cm², der Druck ist $p = I/c$.

Lösung.

$$F = ma = \frac{I}{c} A \Rightarrow a = \frac{I \cdot A}{m \cdot c} \quad (1)$$

$$a = 0,175 \cdot 10^{-2} \text{ m/sec}^2. \quad (2)$$

Aufgabe 8.3 Zur Eichmessung, um den Strahlungsdruck der Sonnenphotonen zu messen:

- Wie groß ist die auf eine perfekt reflektierende Fläche von 1 m^2 Anzahl von Photonen, die dort senkrecht auftreffen, von
 - einem Laserstrahl ($\lambda = 656 \text{ nm}$, $P = 5 \text{ mW}$)
 - einer ebenen elektromagnetischen Welle aus einem Magnetron ($2,45 \text{ GHz}$, $\lambda = 12,25 \text{ cm}$, $P = 5 \text{ mW}$)?
- Wie groß ist die mittlere Kraft auf die Platte?

Lösung. Die Anzahl der pro Sekunde auftreffenden Photonen n ist nach I, Kap. 1 gleich dem Quotienten aus Strahlungsleistung und Photonenenergie:

$$n = \frac{P}{\hbar\omega} = \frac{P}{hc/\lambda}. \quad (1)$$

Das ergibt folglich für

- 656 nm : $1,64 \cdot 10^{16}/\text{sec}$;
- $12,25 \text{ cm}$: $3,06 \cdot 10^{21}/\text{sec}$.

Bei senkrechtem Einfall ist der Kraftstoß wegen Impulsumkehr

$$\Delta p = 2\frac{h}{\lambda}, \quad (2)$$

was mit Gl. (1)

$$\overline{F} = n\frac{2h}{\lambda} = \frac{2P}{c} \quad (3)$$

ergibt. Da die Geschwindigkeit beider Wellen c ist, ergibt sich für

$$\overline{F} = 0,33 \cdot 10^{-10} \text{ N}. \quad (4)$$

Aufgabe 8.4 Zeigen Sie, daß die Kontinuitätsgleichung der Energie eines elektromagnetischen Feldes (2) sich von der Kontinuitätsgleichung für die elektrische Ladung (1) sich algebraisch und physikalisch unterscheidet durch einen Term $\mathbf{E} \cdot \mathbf{j}$:

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{j} \quad (1)$$

$$-\frac{\partial u}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{S} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{j}! \quad (2)$$

Zeigen Sie weiterhin die Identität von

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{B}! \quad (3)$$

Lösung. Die Ergänzung des Stromgliedes in der 3. MAXWELLSchen Gleichung erlaubt es uns, einen Ausdruck für die Energie eines Strahlungsfeldes zu finden. Insgesamt gesehen, muß die Änderung der Energiedichte eines elektromagnetischen Feldes gleich der Summe aus der Ergiebigkeit des Energieflusses sein, der aus den Wänden tritt, die die Quelle umschließen, + der Änderung der kinetischen Energie der Teilchen, die durch die Arbeitsleistung des elektromagnetischen Feldes an den Teilchen entstanden ist. Dabei leistet nur das elektrische Feld Arbeit, nicht dagegen das Magnetfeld, da die Kraft, mit der ein Magnetfeld auf ein Teilchen wirkt, immer senkrecht auf dessen Geschwindigkeit steht. Die zeitliche Änderung des Impulses ist

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = e_0 \mathbf{E} + e_0 \mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad (4)$$

und die Änderung der kinetischen Energie $T = p^2/2m_e$ ist

$$\frac{dT}{dt} = \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{p}}, \quad (5)$$

bzw. mit Gl. (4)

$$\frac{dT}{dt} = e_0 \mathbf{v} \mathbf{E}, \quad (6)$$

und auf das Volumen bezogen mit

$$\mathbf{j} = e_0 n \mathbf{v} = \rho \mathbf{v} \quad (7)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dT}{dt} = e_0 n \mathbf{v} \mathbf{E} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}. \quad (8)$$

Damit ergibt sich aus Gl. (2)

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_v u \, dV = \int_V \nabla \cdot \mathbf{S} \, dV + \int_v \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} \, dV \quad (9)$$

bzw. mit dem GAUSSschen Satz

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_v u \, dV = \oint \mathbf{S} \cdot d\mathbf{A} + \int_v \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} \, dV. \quad (10)$$

Da dieses für jedes Volumen gelten muß, können wir die Integrale fortlassen und gelangen zur differentiellen Form der Energieerhaltung für elektromagnetische Felder:

$$-\frac{\partial u}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{S} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} \Rightarrow \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} = -\frac{\partial u}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{S}. \quad (11)$$

Die linke Seite ergibt sich durch Bildung des Skalarproduktes aus der 3. MAXWELL-Gleichung mit \mathbf{E} :

$$\mathbf{j} = \nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (12)$$

zu

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{j} = \varepsilon_0 c^2 \mathbf{E} \cdot [\nabla \times \mathbf{B}] - \frac{\varepsilon_0}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}). \quad (13)$$

Kümmern wir uns um den ersten Term auf der rechten Seite, der durch Umstellen von

$$\mathbf{E} \cdot [\nabla \times \mathbf{B}] \quad (14)$$

über

$$[\nabla \times \mathbf{B}] \cdot \mathbf{E} \quad (15)$$

zu

$$\nabla \cdot [\mathbf{B} \times \mathbf{E}] \quad (16)$$

wird, das nach Gesetzen der Vektoralgebra als Linearkombination geschrieben werden kann nach

$$\nabla \cdot [\mathbf{B} \times \mathbf{E}] = [\nabla \times \mathbf{B}] \cdot \mathbf{E} - [\nabla \times \mathbf{E}] \cdot \mathbf{B}, \quad (17)$$

woraus für den ersten Term wird

$$[\nabla \times \mathbf{B}] \cdot \mathbf{E} = \nabla \cdot [\mathbf{B} \times \mathbf{E}] + [\nabla \times \mathbf{E}] \cdot \mathbf{B}. \quad (18)$$

Setzen wir in den zweiten Term auf der rechten Seite die 4. MAXWELL-Gleichung ein, können wir schließlich

$$[\nabla \times \mathbf{B}] \cdot \mathbf{E} = \nabla \cdot [\mathbf{B} \times \mathbf{E}] - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}) \quad (19)$$

schreiben, so daß wir für $\mathbf{E} \cdot \mathbf{j}$ schließlich erhalten:

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{j} = \varepsilon_0 c^2 \left[\nabla \cdot [\mathbf{B} \times \mathbf{E}] - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}) \right] - \frac{\varepsilon_0}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}), \quad (20)$$

was eine Identität zu Gl. (13) dann ist, wenn

$$\mathbf{S} = \varepsilon_0 c^2 [\mathbf{E} \times \mathbf{B}] \quad (21)$$

und

$$u = \frac{\varepsilon_0}{2} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) + \frac{\varepsilon_0 c^2}{2} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}). \quad (22)$$

Der Vektor \mathbf{S} wird nach seinem Entdecker POYNTING-Vektor genannt, und u ist die Dichte des elektromagnetischen Feldes.

Aufgabe 8.5 Wenn die von einem Eichsender abgestrahlte ebene Welle eine Bestrahlungsstärke von 1 W/m^2 hat: wie groß ist die Amplitude der elektrischen Feldstärke?

Lösung. Die mittlere Stromdichte der Energie ist

$$\bar{S} = 1 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}, \quad (1)$$

und der POYNTING-Vektor ist

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}. \quad (2)$$

Im Vakuum sind \mathbf{E} und \mathbf{H} gleichphasig, außerdem ist

$$|B| = \frac{1}{c} |E|, \quad (3)$$

also

$$|B| = \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} |E|, \quad (4)$$

$$|H| = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} |E|, \quad (5)$$

damit also für den Betrag des POYNTING-Vektors:

$$|S| = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} |E|^2. \quad (6)$$

Bei einer ebenen Welle ist der zeitliche Mittelwert $\overline{\sin^2 \omega t} = 1/2$, damit

$$\overline{|S|} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} |E|^2 \approx 27 \frac{\text{V}}{\text{m}}. \quad (7)$$

Aufgabe 8.6 Nach dem GAUSSschen Satz nimmt die Intensität eines Flusses mit $1/r^2$ nach außen ab, z. B. magnetischer Fluß und Flußdichte: $\Phi = \oint B 2\pi r dr = B\pi r^2$. Begründen Sie, warum in der Nahzone eines Strahlungsfeldes, in dem man die Wellen als Kugelwellen betrachten kann, die Amplituden der beiden Feldvektoren nur mit $1/r$ abfallen!

Lösung. Die Intensität einer Welle ist dem Quadrat der Feldstärke proportional (s. Gl. (6), Aufg. 3.4).

$$|S| = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} |E|^2. \quad (1)$$

Da die Intensität aber gleichzeitig mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt, geht die radiale Variation der Feldstärke aber nur mit $1/r$.

Aufgabe 8.7 Die Solarkonstante beträgt in der Sahara $S = 1,4 \times 10^3 \text{ W/m}^2$. Wie hoch ist dort der Strahlungsdruck auf eine perfekt absorbierende Platte? Verwenden Sie die DE BROGLIE-Beziehung zur Ermittlung!

Lösung. Wir verwenden die Gln. aus Aufgabe 3.2. Dort hatten wir gefunden, daß die mittlere Kraft mit der Strahlungsleistung zusammenhängt über

$$\overline{F} = n \frac{2h}{\lambda} = \frac{2P}{c}, \quad (1)$$

hier ist aber kein perfekt reflektierendes, sondern ein perfekt absorbierendes Substrat vorgelegt. Damit ist die mittlere Kraft nur halb so hoch, damit also der Druck entsprechend über $p = F/A$ nach

$$p = \frac{S}{c}, \quad (2)$$

eingesetzt $4,7 \mu\text{Pa}$.

Aufgabe 8.8 Bestimmen Sie nun den klassischen Elektronenradius aus der Ruheenergie des Elektrons und dem Ansatz einer auf der Oberfläche einer Kugel gleichmäßig verteilten Ladung.

Lösung.

Die Energiedichte eines elektromagnetischen Feldes ist im Vakuum gegeben durch

$$u = \frac{1}{2} (\varepsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2), \quad (1)$$

im elektrischen Feld allein (Ladung in Ruhe):

$$u = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2. \quad (2)$$

Das elektrische Feld einer Punktladung Q ist

$$E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Q}{r^2}, \quad (3)$$

damit

$$u = \frac{Q^2}{32\pi^2\varepsilon_0 r^4}. \quad (4)$$

Damit ergibt sich die gesamte Energie U , wenn man über das Volumenelement $4\pi r^2 dr$ integriert:

$$U_{\text{elec}} = \int_a^\infty u \cdot 4\pi r^2 dr = \int_a^\infty \frac{Q^2}{8\pi\varepsilon_0 r^2} dr, \quad (5)$$

wobei a der Radius der Kugel sei, auf der die Ladung gleichmäßig verteilt ist, so daß man erhält:

$$U_{\text{elec}} = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 a}, \quad (6)$$

was mit der Ruhenergie $E = m_0 c^2$ und für $Q = e_0$

$$U_{\text{elec}} = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r} = m_0 c^2 \quad (7)$$

ergibt. Also ist der klassische Elektronenradius

$$r_{\text{kl}} = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0 m_0 c^2} = \frac{e_0^2}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{m_0 c^2} \Rightarrow r_{\text{kl}} = 2,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}. \quad (8)$$

Aufgabe 8.9 Bestimmen Sie schließlich den klassischen Elektronenradius aus der Ruheenergie des Elektrons und dem Ansatz einer homogen im Volumen einer Kugel verteilten Ladung.

Lösung. Zu der im Außenraum gleichen Feldenergie kommt jetzt noch ein Beitrag hinzu.

$$\varepsilon = \int u \, d^3x = \frac{1}{2} \epsilon_0 \int_0^R E^2(r) 4\pi r^2 \, dr, \quad (1)$$

mit

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_0}{a^3} r, \quad (2)$$

wenn a der Radius der Kugel ist. Also wird aus (1)

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a^6} \int_0^a E^2(r) 4\pi r^2 \, dr, \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \int_0^a r^4 \, dr, \quad (4)$$

also

$$\frac{1}{5} \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{a}. \quad (5)$$

Damit ergibt sich ein geringfügig anderer Wert:

$$r_{\text{kl}} = \frac{3e_0^2}{5} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{m_0 c^2}. \quad (6)$$

9 Dipole

Im ersten Teil werden wir uns mit dem statischen Dipol beschäftigen und die Ähnlichkeit der Feldverteilung mit den winkelabhängigen Atombahnfunktionen erkennen. Dabei wird mit der cartesischen Multipolentwicklung gearbeitet. Im zweiten Teil geht es um die Abstrahlung elektromagnetischer Strahlung von bewegten Ladungen, die unvereinbar sind mit einem dynamischen Atommodell nach RUTHERFORD. Weiterhin lösen wir noch die Gleichung für die PLANCKsche Strahlungsdämpfungskraft, die für die ursprüngliche Herleitung des Schwarzen Strahlers erforderlich ist und auch in der Theorie des Lasers bei der Absolutbestimmung der EINSTEINschen Koeffizienten eine wichtige Rolle spielt. Schließlich werden das Nah- und das Fernfeld eines strahlenden Dipols untersucht.

9.1 Dipolpotential

Unter Verwendung der aus der Elektrostatik bekannten Gleichungen

$$\Phi(r_1) = \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{r_{1j}} \quad (18.1)$$

bzw. für eine Ladungsdichte

$$\Phi(r_1) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(2)dV_2}{r_{12}} \quad (18.2)$$

wird für zwei Ladungen $+Q$ und $-Q$, die um d voneinander getrennt sind, das Potential an der Stelle (x, y, z) (Abb. 18.1):

$$\Phi(x, y, z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{+Q}{\sqrt{[(z - (1/2)d)]^2 + x^2 + y^2}} + \frac{-Q}{\sqrt{[(z + (1/2)d)]^2 + x^2 + y^2}} \right]. \quad (18.3)$$

Dieser Fall eines Ladungsensembles ist wichtig für das Potential zweier gegensätzlicher Ladungen, die um einen Abstand getrennt sind, der klein ist gegen die Entfernung, an der das Potential bestimmt wird. Man spricht von einem Dipol, z. B. Wasser oder Ammoniak, aber auch der HERTZsche Dipol, der zur Abstrahlung von Rundfunkwellen benutzt wird.

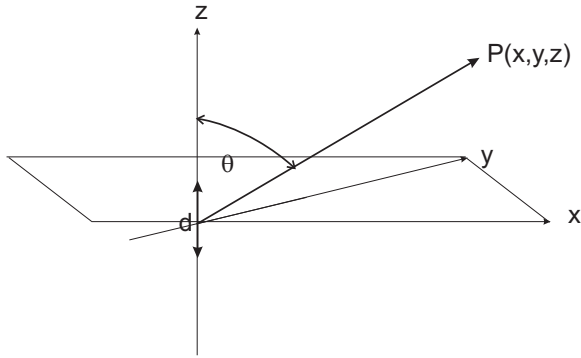


Abb. 9.1. Das elektrische Feld an der Stelle $P(x, y, z)$ eines weit entfernten Dipols μ , der aus zwei Ladungen $+e_0$ und $-e_0$ im Abstand d besteht.

9.1.1 Approximatives Dipolpotential

Für den Fall, daß die beiden Ladungen immer näher aneinanderrücken, so daß $d \rightarrow 0$, löschen die Ladungen sich aus, und das Potential verschwindet. Für sehr kleine Abstände ($r \gg d$) allerdings kann man Gl. (18.3) entwickeln, wobei wir zunächst von einer Binomial-Entwicklung Gebrauch machen und Glieder höherer Ordnung in h vernachlässigen:

$$\left(z - \frac{d}{2}\right)^2 \approx z^2 - zd. \quad (18.4)$$

Wegen der Kugelgleichung

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (18.5)$$

wird

$$\left(z - \frac{d}{2}\right)^2 + x^2 + y^2 \approx r^2 - zd = r^2 \left(1 - \frac{zd}{r^2}\right), \quad (18.6)$$

und damit wird für die Formel

$$\frac{1}{\sqrt{[(z - (1/2)d)]^2 + x^2 + y^2}} \approx \frac{1}{\sqrt{r^2[1 - (zd/r^2)]}} = \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{1 - (zd/r^2)}}, \quad (18.7.1)$$

die nach erneuter Entwicklung von $1/\sqrt{1+x} \approx 1 - 1/2x$

$$\frac{1}{r} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{zd}{r^2}\right) \quad (18.7.2)$$

ergibt. Entsprechend für die andere Hälfte der Gl. (18.3)

$$-\frac{1}{\sqrt{[(z + (1/2)d)]^2 + x^2 + y^2}} \approx -\frac{1}{r} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{zd}{r^2}\right) \quad (18.7.3)$$

ergibt. Damit ergibt sich als Summe für das skalare Potential eines Dipols

$$\Phi(x, y, z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z}{r^3} Qd : \quad (18.8)$$

das Potential eines Dipols ist proportional dem Produkt aus Ladung und Abstand, dem *Dipolmoment* $\boldsymbol{\mu} = Q\mathbf{d}$. Beachten wir noch, daß

$$z = r \cos \theta, \quad (18.9)$$

wobei θ der Winkel zwischen der Dipolachse und dem Radiusvektor zum Punkt (x, y, z) ist, können wir Gl. (18.8) schreiben als

$$\Phi(x, y, z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu \cos \theta}{r^2} : \quad (18.10)$$

Das Potential eines Dipols fällt mit $1/r^2$ von der Dipolachse ab, das elektrische Feld folglich mit $1/r^3$. Gl. (18.9) eröffnet uns noch den Weg einer besonders eleganten, vektoriellen Schreibweise für das Potential des Dipols, ist doch

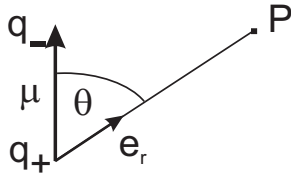


Abb. 9.2. Der Dipol in vektorieller Schreibweise.

$$\mu \cos \theta = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e}_r \quad (18.11)$$

mit \mathbf{e}_r dem Einheitsvektor des Radiusvektors, wenn der Punkt (x, y, z) durch \mathbf{r} charakterisiert wird. Damit erhalten wir für das Potential eines Dipols (Abb. 18.2):

$$\Phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e}_r}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}}{r^3}, \quad (18.12.1)$$

eine Formel, die für jede beliebige Orientierung der Dipolachse zum Radiusvektor gilt. Danach ist das Potential auf der Symmetrieebene des Dipols Null, nicht aber das Feld \mathbf{E} (Abb. 18.3).

Da wegen $\nabla \frac{1}{r} = -\frac{\mathbf{r}}{r^3}$ gilt, kann man für das Potential eines Dipols auch

$$\Phi(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \boldsymbol{\mu} \cdot \nabla \left(\frac{1}{r} \right) = \mathbf{d} \cdot -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \nabla \left(\frac{e_0}{r} \right) = -\mathbf{d} \cdot \nabla \phi(r) \quad (18.12.2)$$

schreiben: Das Potential eines Dipols ist der Gradient des Potentials einer Punktladung, $\phi(r)$, skalar multipliziert mit dem Abstand der beiden den Dipol konstituierenden Teilladungen, was eine Manifestation des Superpositionsprinzips ist.

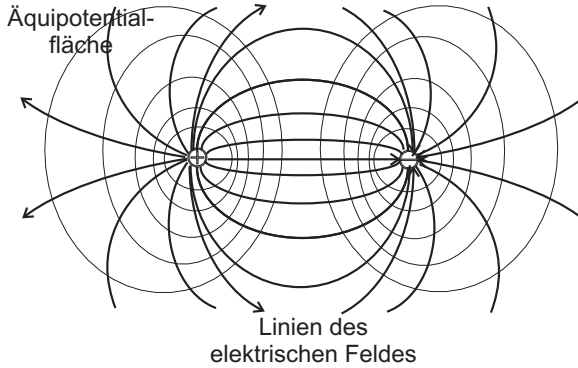


Abb. 9.3. Elektrischer Dipol: Äquipotentialflächen, aus denen der elektrische Feldstärkevektor als Flächennormale (Gradient) entsteht. Die Feldlinien beginnen auf den Oberflächen der positiven Ladungen und enden auf denen der negativen, so daß das Potential auf der Dipolachse Null wird.

9.1.2 Das elektrische Feld eines Dipols

ermitteln wir komponentenweise aus Gl. (18.8) ($z \parallel \mu$) unter Beachtung von $r^3 = (x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}$ und $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, so daß

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{z}{r^3} \right) = \frac{r^3 - \frac{3}{2} z r 2z}{r^6}, \quad (18.13.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{z}{r^3} \right) = \frac{-3zr2x}{2r^6}, \quad (18.13.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{z}{r^3} \right) = \frac{-3zr2y}{2r^6}, \quad (18.13.3)$$

woraus mit (18.8)

$$E_z = E_{\parallel} = -\frac{\partial \Phi}{\partial z} = -\frac{\mu}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{z}{r^3} \right) = -\frac{\mu}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^3} \cdot \left(1 - \frac{3z^2}{r^2} \right) = \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3}, \quad (18.14.1)$$

wird, sowie

$$E_x = \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0} \frac{3zx}{r^5} \wedge E_y = \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0} \frac{3zy}{r^5}, \quad (18.14.2)$$

die zusammengefaßt eine Komponente ergeben, die senkrecht zur z -Achse (und damit zur Dipolachse) in der xy -Ebene orientiert ist, und die daher die *transversale* Komponente genannt wird (Abb. 18.4):

$$E_{\perp} = \sqrt{E_x^2 + E_y^2} = \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0} \frac{3z}{r^5} \sqrt{x^2 + y^2} = \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0} \frac{3 \cos \theta \sin \theta}{r^3}, \quad (18.14.3)$$

da

$$\sqrt{x^2 + y^2} = \sqrt{r^2 - z^2} = r \sqrt{1 - \frac{z^2}{r^2}} = r \sqrt{1 - \cos^2 \theta} = r \sin \theta. \quad (18.15)$$

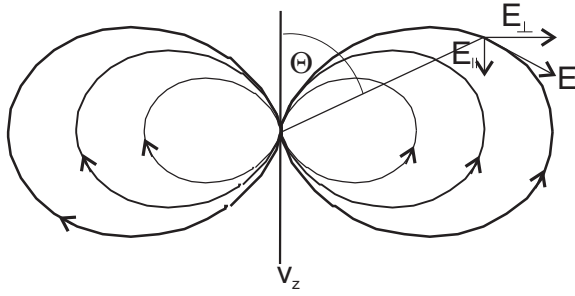


Abb. 9.4. Elektrischer Dipol. Eingezeichnet sind $E_{||}$ und E_{\perp} .

Für $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ ist nach der Gl. (18.14.3) die transversale Komponente Null; das Feld besteht hier nur aus einer axialen Komponente, wobei das Feld für $\theta = 0^\circ$ doppelt so groß und entgegengesetzt dem Feld bei $\theta = 90^\circ$ gerichtet ist. Der Gesamtbetrag der elektrischen Feldstärke ergibt sich zu

$$|\mathbf{E}| = \sqrt{E_z^2 + E_{\perp}^2} = \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0 r^3} \sqrt{3 \cos^2 \theta + 1}. \quad (18.16)$$

Die Komponenten E_r und E_{θ} finden wir durch Ableitung der Potentialgleichung (18.10) zu¹

$$E_r = -\frac{\partial\Phi(r, \theta)}{\partial r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\mu \cos \theta}{r^3}, \quad (18.17.1)$$

$$E_{\theta} = -\frac{1}{r} \frac{\partial\Phi(r, \theta)}{\partial \theta} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu \sin \theta}{r^3}. \quad (18.17.2)$$

Eine sehr viel elegantere Ableitung ergibt sich direkt aus Gl. (18.12.1) mit der Produktregel zu

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r^3} \nabla\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r} + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r} \nabla \frac{1}{r^3} \right). \quad (18.18.1)$$

Ausdifferenzieren ergibt z. B. für den ersten Term der Summe

$$\nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}) = \frac{\partial}{\partial x} (\mu_x x) = \mu_x \mathbf{i}, \quad (18.18.2)$$

also für drei (kartesische) Komponenten:

$$\nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}) = \mu_x \mathbf{i} + \mu_y \mathbf{j} + \mu_z \mathbf{k} = \boldsymbol{\mu}, \quad (18.18.3)$$

während der zweite Term, z. B. in x -Richtung, ergibt:

¹In Polarkoordinaten ist die Ableitung

$$\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}.$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r^3} = -3r^{-4} \cdot \frac{\partial r}{\partial x}. \quad (18.18.4)$$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{2x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \mathbf{i}, \quad (18.18.5)$$

oder

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{2x}{r} \mathbf{i}, \quad (18.18.6)$$

so daß insgesamt sich für die x -Komponente

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r^3} = -\frac{3}{r^5} x \mathbf{i}, \quad (18.18.7)$$

und für die drei Komponenten sich entsprechend

$$\nabla \frac{1}{r^3} = -\frac{3}{r^5} \mathbf{r}, \quad (18.18.8)$$

ergeben. Damit folgt für das elektrische Feld

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left(\frac{3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^2} - \boldsymbol{\mu} \right). \quad (18.19)$$

Diese einzelnen Komponenten sind in den Polarkoordinatendarstellungen der Abbn. 18.5 explizit dargestellt.

9.1.3 Zusammenfassung

Das Potential eines Feldes mit verschwindender Gesamtladung ist in großen Entfernungen dem Quadrat und die Feldstärke der dritten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional. Es besitzt Axialsymmetrie um die Achse \mathbf{d} , die auch die z -Achse des Koordinatensystems darstellt.

9.2 Multipolentwicklung

Natürlich ist die Entwicklung des Potentials für $r \rightarrow 0$ wegen der auftretenden Singularität besonders interessant. Dabei muß beachtet werden, daß der Ort \mathbf{r} , an dem das Potential tatsächlich bestimmt wird, von dem Ort der Erzeugung des Potentials, nämlich der Ladungsverteilung, die durch einzelne Momente i an den Orten \mathbf{r}_i erzeugt wird, verschieden ist.

Man unterscheidet zwei unterschiedliche Entwicklungen, nämlich die *cartesische* und die *sphärische* Multipolentwicklung, die im Kap. 13 behandelt wird.

Die Funktion $\Phi = \Phi(x, y, z)$ lautet

$$\Phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \quad (18.20)$$

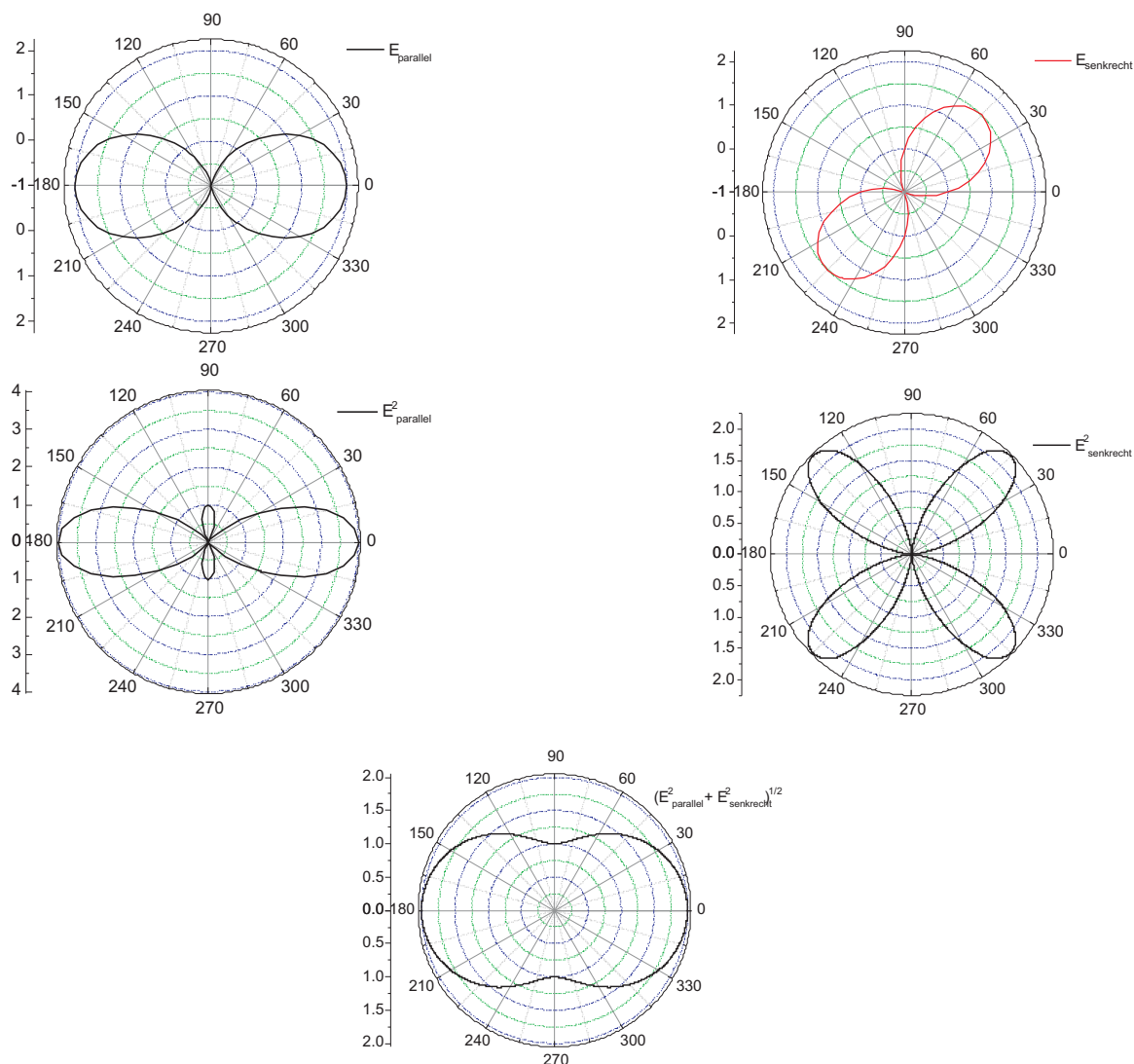


Abb. 9.5. Oben: Die Komponenten der Feldstärke eines Dipols. Für $\theta = 0^\circ$ (Sender und Empfänger stehen parallel) und $\theta = 90^\circ$ (Sender und Empfänger stehen senkrecht zueinander) ist nach Gl. (18.14.3) die transversale Komponente Null; das Feld besteht hier nur aus einer axialen Komponente (lks.), wobei das Feld für $\theta = 0^\circ$ doppelt so groß und entgegengesetzt dem Feld bei $\theta = 90^\circ$ gerichtet ist; re.o.: das transversale Feld. M. lks.: Das Quadrat der Komponente der axialen Feldstärke, M.re.: das Quadrat der transversalen Komponente. Unten die für die vom Dipol abgestrahlte Energie wichtige gesamte Feldstärke, berechnet nach Gl. (18.16).

und wird in eine TAYLOR-Reihe entwickelt, deren erste beide Ordnungen lauten:

$$\Phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{|\mathbf{r}|} + \sum_{i=1}^n Q_i \nabla \frac{1}{|\mathbf{r}|} \cdot \mathbf{r}'_i \right\}, \quad (18.21.1)$$

in Komponenten zerlegt

$$\Phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{|\mathbf{r}|} - \sum_{i=1}^n Q_i \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}|} \right) x'_i - \sum_{i=1}^n Q_i \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}|} \right) y'_i - \sum_{i=1}^n Q_i \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}|} \right) z'_i \right\}, \quad (18.21.2)$$

wobei

$$\nabla \frac{1}{|\mathbf{r}|} = -\frac{\mathbf{r}}{r^3}. \quad (18.21.3)$$

Sehen wir uns das erste Glied an:

$$\frac{1}{r} \sum_{i=1}^n Q_i, \quad (18.21)$$

stellen wir fest, daß es für eine neutrale Molekel, aber auch für ein Ensemble von Ladungen, die sich gegenseitig kompensieren, verschwindet. Für eine Überschußladung, also einen *Monopol*, fällt das Potential mit $1/r$ ab. In großer Entfernung wirkt jede Ladungsverteilung wie eine Punktladung. Die nächsten drei, die die erste Ableitung enthalten, lauten

$$- \sum_{i=1}^n Q_i \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \right) x'_i - \sum_{i=1}^n Q_i \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{r} \right) y'_i - \sum_{i=1}^n Q_i \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \right) z'_i, \quad (18.22.1)$$

was

$$\frac{1}{r^3} \left\{ x \sum_{i=1}^n Q_i x'_i + y \sum_{i=1}^n Q_i y'_i + z \sum_{i=1}^n Q_i z'_i \right\} \quad (18.22.2)$$

ergibt. Das sind die *Dipolmomente*. Die nächste Näherung umfaßt die *Quadrupolmomente*

$$\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n Q_{ij} x_i y_i \frac{\partial^2}{\partial X_i \partial Y_i} \left(\frac{1}{r} \right) + \dots \quad (18.23)$$

mit Q_{ij} dem Tensor des Quadrupolmoments. Dabei sind die x_i, y_i die Komponenten des Vektors \mathbf{r}_i , die X_i, Y_i aber die Komponenten des Vektors \mathbf{r} .

9.3 Abstrahlung von bewegten Ladungen

9.3.1 Intensität des Strahlungsfeldes in großen Entfernungen (Fernfeld)

Es soll das Feld, das durch ein Ensemble bewegter Ladungen in Entfernungen erzeugt wird, die groß im Verhältnis zu dessen Ausdehnung sind, bestimmt werden. Aus Gründen der Rationalität und der Ästhetik wird in diesem Abschnitt das GAUSSsche

System verwendet.² Im speziellen betrachten wir einen Aufpunkt P , seinen Radiusvektor vom Ursprung mit $\mathbf{R} = R\mathbf{n}$, der Radiusvektor des Ensembles $de = \rho d^3r$ sei \mathbf{r} , und der von der Ladungsverteilung zum Aufpunkt P gerichtete Vektor sei \mathbf{x} , dann ist (Abb. 18.6)

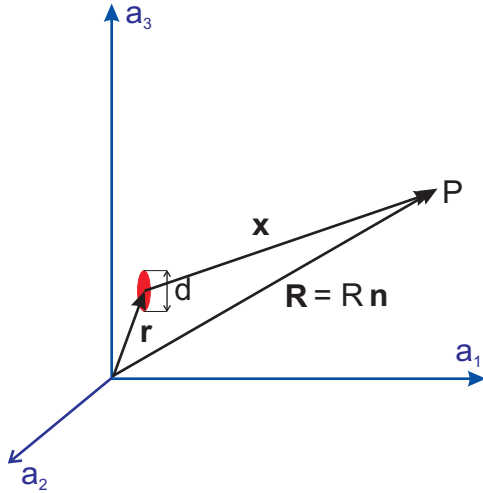


Abb. 9.6. Zur Nomenklatur eines Ladungsensembles, das um den Abstand x vom Aufpunkt P entfernt ist.

$$\mathbf{x} = \mathbf{R} - \mathbf{r} \quad (18.24)$$

und für große Entfernungen vom Ensemble ($R \gg r$) gilt dann näherungsweise

$$x = |\mathbf{R} - \mathbf{r}| \approx R - \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} \quad (18.25)$$

mit $\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}$ der Projektion des Vektors \mathbf{r} auf den Vektor \mathbf{R} . Damit ist bei einer Ausbreitungsgeschwindigkeit c das Potential der Ladungsverteilung mit dem Radiusvektor \mathbf{r} am Aufpunkt P mit dem \mathbf{R} zur Zeit t

$$t = t' + \frac{x}{c} = t' + \frac{1}{c} (R - \mathbf{r} \cdot \mathbf{n}) \quad (18.26)$$

angekommen, oder umgekehrt: Die Ladungsverteilung zur Zeit t' am Punkt \mathbf{r} bestimmt das Potential am Punkt P zum späteren Zeitpunkt t . Damit ergeben sich die beiden Potentialgleichungen zu

$$\Phi = \frac{1}{R} \int \rho_{t-\frac{1}{c}(R-\mathbf{r}\cdot\mathbf{n})} dV, \quad (18.27.1)$$

²In diesem System haben E und H dieselbe Einheit, weil sie verschiedene Komponenten des elektromagnetischen Feldstärketensors sind, und sie lassen sich durch die LORENTZ-Transformation elegant ineinander überführen. Die relativistische Struktur der Elektrodynamik kommt darüber hinaus durch die $1/c$ -Faktoren besser zum Ausdruck. So ist der Zusammenhang zwischen H und B durch $B = \frac{H}{c}$ gegeben. Die Einheit der magnetischen Flußdichte ist $[B] = 1 \text{ G (auss)}$, was 10^{-4} T im SI-System sind; die Einheit der magnetischen Feldstärke aber $[H] = 1 \text{ Oe} = \frac{1000}{4\pi} \text{ A/m} \approx 80 \text{ A/m}$.

$$\mathbf{A} = \frac{1}{cR} \int \mathbf{j}_{t-\frac{1}{c}(R-r\cdot\mathbf{n})} dV. \quad (18.27.2)$$

Die Ausbreitung des Feldes erfolgt in hinreichend großem Abstand vom Ensemble der Ladungsträger durch ebene Wellen (sog. *Fernzone*), in der zusätzlich auch die Länge der vom Ensemble abgestrahlten (Kugel-)Welle klein gegen die Entfernung zwischen Ladungsträgerensemble und Aufpunkt sein muß:

$$kx \gg 2\pi \quad (18.28)$$

mit k dem Wellenvektor oder skalar der Wellenzahl

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \vee \mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{n}, \quad (18.29)$$

wobei \mathbf{n} der zum Wellenvektor parallele Einheitsvektor ist. — In einer ebenen Welle sind übrigens die beiden Vektoren \mathbf{E} und \mathbf{H} betragsmäßig gleich groß und stehen senkrecht aufeinander, so daß

$$\mathbf{H} = \mathbf{E} \times \mathbf{n} \wedge |\mathbf{H}| = \frac{|\mathbf{E}|}{c}. \quad (18.30)$$

Wir erinnern uns, daß die COULOMB-Eichung

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (18.31)$$

für quellenfreie Felder Anwendung findet, wenn das betrachtete Volumenelement also frei von Ladungen ist, und daß sich das \mathbf{E} -Feld errechnen läßt nach dem FARADAYSchen Gesetz

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (18.32.1)$$

und der Tatsache, daß

$$\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (18.32.2)$$

woraus umgekehrt für die Abhängigkeit von \mathbf{E} von \mathbf{A}

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{A} \quad (18.32.3)$$

folgt und für das Feld \mathbf{E} selbst

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}. \quad (18.32.4)$$

Daraus ergibt sich sofort mit Gl. (18.30) \mathbf{H} als von \mathbf{A} zeitabhängige Größe zu

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{n} \quad (18.33)$$

mit \mathbf{n} dem Einheitsvektor in Ausbreitungsrichtung. Damit ist ersichtlich, daß $\mathbf{H} \perp \mathbf{E} \perp \mathbf{k}$. Für die x -Achse des (eindimensionalen) Nabla-Operators muß im Prinzip die retardierte Zeit aus Gl. (18.26) Berücksichtigung finden. Ändert sich aber die

Ladungsverteilung mit dem Durchmesser d während des Zeitraums $T = \frac{1}{c} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{n})$ jedoch nur geringfügig (Abb. 18.6), kann man diesen Term vernachlässigen. Dazu muß offenbar sein:

$$d \ll \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} \quad (18.34.1)$$

oder

$$T = \frac{1}{c} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}) \gg \frac{d}{c}. \quad (18.34.2)$$

Wir bemerken, daß das Produkt aus c und T die Wellenlänge der vom System ausgesandten Strahlung ist ($\frac{c}{\nu} = \lambda$), so daß (18.34.2) auch in die Form

$$\lambda \gg d \quad (18.35)$$

gekleidet werden kann: Der Durchmesser der Ladungsverteilung muß klein gegen die Länge der abgestrahlten Wellen sein. Aus Gl. (18.34.2) geht noch hervor, daß die Geschwindigkeit, mit der eine Änderung der Ladungsverteilung erfolgt, klein sein muß gegenüber der Lichtgeschwindigkeit c :

$$T \gg \frac{d}{c} \Rightarrow c \gg \frac{d}{T}. \quad (18.36)$$

Damit wird aus Gl. (18.27.2)

$$\mathbf{A} = \frac{1}{cR} \int \mathbf{j}_{t'} dV, \quad (18.37)$$

weil wegen $\mathbf{r} \cdot \mathbf{n} \ll 1$ die Zeit $t' = t - \frac{1}{c} (R - \mathbf{r} \cdot \mathbf{n})$ nicht mehr von der von der Integrationsvariablen abhängt. Mit der Beziehung $j = \rho v$ und übergehend zu Punktladungen können wir schreiben:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{cR} \sum_i e_0 \mathbf{v}_i, \quad (18.38)$$

wobei alle Größen auf der rechten Seite zur Zeit t' zu nehmen sind, um das Potential \mathbf{A} zur Zeit t am Ort x zu ermitteln. In der Summe ist das sich ändernde Dipolmoment enthalten:

$$\sum_i e_0 \mathbf{v}_i = \frac{d}{dt} \sum_i e_0 \mathbf{x}_i = \dot{\boldsymbol{\mu}} \quad (18.39)$$

mit $\boldsymbol{\mu}$ dem Dipolmoment des Gesamtsystems. Damit folgt für das Magnetfeld mit (18.30) + (18.33):

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c^2 R} \dot{\boldsymbol{\mu}} \times \mathbf{n}. \quad (18.40)$$

Bei Vernachlässigung höherer Momente ist folglich die Intensität der Abstrahlung durch die zweiten Ableitung des Dipolmomentes

$$\ddot{\boldsymbol{\mu}} = \sum_i e_0 \ddot{\boldsymbol{x}}_i, \quad (18.41)$$

nach der Zeit gegeben: Ladungen strahlen, wenn sie sich beschleunigt bewegen. Gleichförmig bewegte Ladungen strahlen nicht, was auch aus dem Inertialprinzip hervorgeht. Eine gleichförmig bewegte Ladung ist danach von einer ruhenden nicht zu unterscheiden; eine ruhende Ladung strahlt aber nicht.

Der Energietransport einer ebenen Welle ist durch den POYNTING-Vektor gegeben:

$$\boldsymbol{S} = \frac{c}{4\pi} \boldsymbol{E} \times \boldsymbol{H}. \quad (18.42)$$

Mit den Gln. (18.33), (18.38) und (18.39) wird für die beiden Feldvektoren:

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{c^2 R} \ddot{\boldsymbol{\mu}} \times \boldsymbol{n}, \quad (18.43.1)$$

$$\boldsymbol{E} = \frac{1}{c^2 R} \ddot{\boldsymbol{\mu}}; \quad (18.43.2)$$

und damit für \boldsymbol{S}

$$\boldsymbol{S} = \frac{1}{4\pi c^3} \left(\frac{1}{R} \right)^2 [\ddot{\boldsymbol{\mu}} \times \ddot{\boldsymbol{\mu}} \times \boldsymbol{n}] \quad (18.44.1)$$

was mit dem Entwicklungssatz

$$\boldsymbol{S} = \frac{1}{4\pi c^3} \left(\frac{1}{R} \right)^2 [\ddot{\boldsymbol{\mu}}(\ddot{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{n}) - [\boldsymbol{n}(\ddot{\boldsymbol{\mu}} \cdot \ddot{\boldsymbol{\mu}})]] \quad (18.44.2)$$

ergibt. Der erste Term verschwindet, da $\ddot{\boldsymbol{\mu}} \perp \boldsymbol{n}$, und der zweite steht senkrecht auf der Dipolachse, in der die Abstrahlung Null ist. Für die Intensität folgt

$$I = P = \boldsymbol{S} \cdot d\boldsymbol{A} \quad (18.45)$$

in Einheiten von Energie pro in der Zeiteinheit durchstrahltes Flächenelement dA , das in Kugelkoordinaten

$$dA = doR^2 = 2\pi \sin \theta d\theta R^2 \quad (18.46)$$

mit dem auf der Oberfläche o senkrecht stehenden Normalenvektorelement, so daß

$$I = \int_0^I dI = \int_0^A R^2 \boldsymbol{S} \cdot d\boldsymbol{o} = 2\pi \int_0^\pi S R^2 \sin \vartheta d\vartheta \quad (18.47)$$

mit ϑ dem Winkel zwischen den Vektoren \boldsymbol{o} und \boldsymbol{n} . Wir erhalten für die Intensität selbst mit (18.44.2) und (18.46)

$$I = \frac{1}{4\pi c^3} \int_0^\pi \ddot{\boldsymbol{\mu}}^2 \sin^2 \vartheta \sin \vartheta 2\pi d\vartheta; \quad (18.48)$$

mit dem Integral

$$\int_0^\pi \sin^3 \vartheta d\vartheta = -\cos \vartheta + \frac{1}{3} \cos^3 \vartheta \Big|_0^\pi = \frac{4}{3}, \quad (18.49)$$

bekommen wir für die Intensität (= abgestrahlte Leistung)

$$I = \frac{2}{3c^3} \ddot{\boldsymbol{\mu}}^2, \quad (18.50.1)$$

was mit der im SI- System erhaltenen Formel

$$I = \frac{1}{6\pi\epsilon_0 c^3} \ddot{\boldsymbol{\mu}}^2 \quad (18.50.2)$$

genau übereinstimmt, da $\epsilon_0 = 1/4\pi$.

Wir ersehen daraus, daß nach der klassischen Theorie ein atomares Planetensystem instabil sein muß, da das sich beschleunigt bewegende Elektron, gleichgültig, ob es sich um eine (kreisförmige) Umlaufbahn noch eine Pendeltrajektorie handeln würde, Energie abstrahlen würde.

9.3.2 Nahfeld

Für $\lambda \approx R$ oder $kR \approx \pi$ müssen die Feldgleichungen genauer untersucht werden. Insbesondere kann das Feld nicht mehr als ebene Welle angesehen werden, weswegen die Gln. (18.4) nicht mehr anwendbar sind. Dies gilt jedoch nicht für die Gln. (18.38) und (18.39) für das Vektorpotential, da hier nur vorausgesetzt wird, daß $R \gg \mu$ ist. Insbesondere ergibt sich die Näherung der Lösung der beiden Potentialgleichungen als ebene Welle nur wegen der Quellenfreiheit (18.31). Wir beginnen mit den Gln. (18.38) und (18.39), die

$$\mathbf{A} = \frac{\dot{\boldsymbol{\mu}}_{t'}}{cR} \quad (18.51)$$

ergeben, wobei alle Größen auf der rechten Seite zur Zeit $t' = t - \frac{R}{c}$ zu nehmen sind, um das Potential \mathbf{A} zur Zeit t am Ort x zu ermitteln, und der LORENTZ-Eichung

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0 \quad (18.52)$$

erhalten wir bei Integration über die Zeit

$$\frac{\nabla \cdot \dot{\boldsymbol{\mu}}_{t'}}{cR} + \frac{1}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0, \quad (18.53)$$

also

$$\Phi = -\nabla \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_{t'}}{R}. \quad (18.54)$$

Weiters gilt für die beiden Felder

$$\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A} \Rightarrow \mathbf{H} = \frac{1}{c} \nabla \times \frac{\dot{\boldsymbol{\mu}}_{t'}}{R} \quad (18.55.1)$$

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \Phi \Rightarrow \mathbf{E} = \nabla \left(\nabla \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_{t'}}{R} \right) - \frac{\ddot{\boldsymbol{\mu}}_{t'}}{c^2 R}. \quad (18.55.2)$$

In Gl. (18.55.2) können wir, da für $\frac{\boldsymbol{\mu}_{t'}}{R}$ die Wellengleichung

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \boldsymbol{\mu}_{t'}}{\partial t^2} = \Delta \frac{\boldsymbol{\mu}_{t'}}{R} \quad (18.56)$$

gelten muß, den Subtrahenden auch schreiben als

$$\frac{1}{c^2} \Delta \frac{\boldsymbol{\mu}_{t'}}{R},$$

womit wir für das elektrische Feld

$$\mathbf{E} = \nabla \left(\nabla \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_{t'}}{R} \right) - \Delta \frac{\boldsymbol{\mu}_{t'}}{R}, \quad (18.57)$$

erhalten, was aber leicht umgeschrieben werden kann zu

$$\mathbf{E} = \nabla \times \nabla \times \left(\frac{\boldsymbol{\mu}'_t}{R} \right). \quad (18.58)$$

Diese Gleichung bestimmt das Feld in Entfernungen, die mit der Wellenlänge vergleichbar sind.

9.3.2.1 Fourier-Komponenten. Die FOURIER-Komponenten \mathbf{H}_ω und $\boldsymbol{\mu}_\omega$ in Gl. (18.55.1) werden durch

$$\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{H}_\omega e^{-i\omega t'} \quad (18.59.1)$$

und

$$\boldsymbol{\mu} \rightarrow \boldsymbol{\mu}_\omega e^{-i\omega t'} \quad (18.59.2)$$

ersetzt, wobei $t' = t - \frac{R}{c}$ und $c = \frac{\omega}{k}$ oder $\frac{\omega}{c} = k$ sind:

$$\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{H}_\omega e^{-i\omega \left(t - \frac{R}{c} \right)} \quad (18.60.1)$$

und

$$\boldsymbol{\mu} \rightarrow \boldsymbol{\mu}_\omega e^{-i\omega \left(t - \frac{R}{c} \right)}, \quad (18.60.2)$$

und wir erhalten für die Zeitableitung selbst

$$\dot{\boldsymbol{\mu}}_\omega = -i\omega \boldsymbol{\mu}_\omega e^{i(kR - \omega t)}. \quad (18.61)$$

H-Feld. Also folgt für $\mathbf{H}_\omega e^{-i\omega t}$:

$$\mathbf{H}_\omega e^{-i\omega t} = -\frac{i\omega}{c} \nabla \times \left(\boldsymbol{\mu}_\omega \frac{e^{i(kR-\omega t)}}{R} \right). \quad (18.62)$$

Kürzen durch $e^{-i\omega t}$ und Beachtung von $k = \frac{\omega}{c}$ liefert nun wunderschön

$$\mathbf{H}_\omega = -ik \nabla \times \left(\boldsymbol{\mu}_\omega \frac{e^{ikR}}{R} \right). \quad (18.63)$$

Die Rotation ergibt zwei Terme:

$$\nabla \times \left(\boldsymbol{\mu}_\omega \frac{e^{ikR}}{R} \right) = \frac{e^{ikR}}{R} \nabla \times \boldsymbol{\mu}_\omega - \boldsymbol{\mu}_\omega \times \nabla \frac{e^{ikR}}{R}, \quad (18.64)$$

von denen der erste wegen der fehlenden Ortsabhängigkeit von $\boldsymbol{\mu}_\omega$ Null ist. Somit folgt für \mathbf{H}_ω :

$$\mathbf{H}_\omega = ik \left(\boldsymbol{\mu}_\omega \times \nabla \frac{e^{ikR}}{R} \right). \quad (18.65)$$

Ausführen der Ableitung ergibt ($\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$)

$$\mathbf{H}_\omega = ik \boldsymbol{\mu}_\omega \times \mathbf{n} \left(\frac{ik}{R} - \frac{1}{R^2} \right) e^{ikR}, \quad (18.66.1)$$

bzw. nach Ausklammern von k^2 :

$$\mathbf{H}_\omega = k^2 \boldsymbol{\mu}_\omega \times \mathbf{n} \left(\frac{1}{ikR} - 1 \right) \frac{e^{ikR}}{R}, \quad (18.66.2)$$

oder {Jackson, Gl. (9.18.1) [31]}:

$$\mathbf{H}_\omega = k^2 \mathbf{n} \times \boldsymbol{\mu}_\omega \left(1 - \frac{1}{ikR} \right) \frac{e^{ikR}}{R} \quad (18.66.3)$$

bzw. in SI-Einheiten ($\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{B}$, Faktor $\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c}$)

$$\mathbf{B}_\omega = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0 c} \mathbf{n} \times \boldsymbol{\mu}_\omega \left(1 - \frac{1}{ikR} \right) \frac{e^{ikR}}{R}. \quad (18.66.4)$$

Die magnetische Feldstärke steht immer auf dem Radiusvektor (oder dem Wellenvektor) senkrecht. Von den zwei Termen repräsentiert der erste das Fernfeld mit einer $1/R$ -Abhängigkeit, der zweite dagegen das Nahfeld mit $1/R^2$, der um 90° gegenüber dem Fernfeld phasenverschoben ist. Also ist die Phasengeschwindigkeit von \mathbf{H}_ω R -abhängig — im Gegensatz zu \mathbf{A} , das immer parallel zu $\boldsymbol{\mu}_\omega$ steht.

E-Feld. Aus Gl. (18.55.2) folgt für $\mathbf{E}_\omega e^{-i\omega t}$:

$$\mathbf{E}_\omega e^{-i\omega t} = \nabla \left(\nabla \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_\omega e^{i(kR-\omega t)}}{R} \right) - \frac{1}{c^2 R} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \boldsymbol{\mu}_\omega e^{i(kR-\omega t)}. \quad (18.67)$$

Ausführen der Zeitableitung unter Beachtung von $k = \frac{\omega}{c}$ und nachfolgendes Kürzen von $e^{-i\omega t}$ liefert

$$\mathbf{E}_\omega = \nabla \left(\nabla \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_\omega e^{ikR}}{R} \right) + \frac{k^2}{R} \boldsymbol{\mu}_\omega e^{ikR}. \quad (18.68)$$

Natürlich ist der erste Term der interessantere:

$$\nabla \left(\nabla \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_\omega e^{ikR}}{R} \right) = \nabla \left(\frac{e^{ikR}}{R} \nabla \cdot \boldsymbol{\mu}_\omega + \boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \nabla \frac{e^{ikR}}{R} \right), \quad (18.69)$$

davon ist der erste Term wegen Konstanz von $\boldsymbol{\mu}_\omega$ wie oben Null, und der zweite Term ergibt analog zu (18.66.1) mit $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$:

$$\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \nabla \frac{e^{ikR}}{R} = \boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{n} \left(\frac{ik}{R} - \frac{1}{R^2} \right) e^{ikR} \quad (18.70.1)$$

oder

$$\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \nabla \frac{e^{ikR}}{R} = \boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{R} \left(\frac{ik}{R^2} - \frac{1}{R^3} \right) e^{ikR}. \quad (18.70.2)$$

Davon ist nun der Gradient zu bilden:

$$\nabla \left((\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{R}) \left(\frac{ik}{R^2} - \frac{1}{R^3} \right) e^{ikR} \right). \quad (18.71)$$

Term (1) liefert

$$\nabla \left((\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{R}) \frac{ik}{R^2} e^{ikR} \right) = \frac{ik}{R^2} e^{ikR} \boldsymbol{\mu}_\omega + (\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{R}) \mathbf{n} \left(-\frac{k^2}{R^2} - \frac{2ik}{R^3} \right) e^{ikR}. \quad (18.72.1)$$

oder

$$\nabla \left((\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{R}) \frac{ik}{R^2} e^{ikR} \right) = \frac{ik}{R^2} e^{ikR} \boldsymbol{\mu}_\omega + (\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \left(-\frac{k^2}{R} - \frac{2ik}{R^2} \right) e^{ikR}, \quad (18.72.2)$$

Term (2) aber

$$\nabla \left((\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{R}) \frac{e^{ikR}}{R^3} \right) = \frac{e^{ikR}}{R^3} \nabla (\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{R}) + (\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{R}) \nabla \frac{e^{ikR}}{R^3}. \quad (18.73)$$

Der Gradient von $\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{R}$ ist aber $\boldsymbol{\mu}_\omega$ [Gln. (18.18)], so daß wir erhalten:

$$\nabla \left((\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{R}) \frac{e^{ikR}}{R^3} \right) = \frac{e^{ikR}}{R^3} \boldsymbol{\mu}_\omega + (\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{R}) \mathbf{n} \left(\frac{ik}{R^3} - \frac{3}{R^4} \right) e^{ikR} \quad (18.74.1)$$

bzw. nach Division durch R :

$$\nabla \left((\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{R}) \frac{e^{ikR}}{R^3} \right) = \frac{e^{ikR}}{R^3} \boldsymbol{\mu}_\omega + (\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \left(\frac{ik}{R^2} - \frac{3}{R^3} \right) e^{ikR}. \quad (18.74.2)$$

Damit sind wir fertig. Wir fassen zusammen und erhalten mit unserem lange nicht mehr beachteten zweiten Term aus Gl. (18.68)

$$\mathbf{E}_\omega = \boldsymbol{\mu}_\omega \left(\frac{k^2}{R} + \frac{ik}{R^2} - \frac{1}{R^3} \right) e^{ikR} + (\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \left(-\frac{k^2}{R} - \frac{3ik}{R^2} + \frac{3}{R^3} \right) e^{ikR}. \quad (18.75)$$

Das ist Gl. (9.18.2) aus dem Jackson [31], wenn man beachtet, daß das dreifache Kreuzprodukt dort leicht umgeschrieben werden kann (hier gleich in SI-Einheiten mit dem unvermeidlichen Faktor $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$):

$$\mathbf{E}_\omega = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0} [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\mu}_\omega] \times \mathbf{n} \frac{e^{ikR}}{R} + (3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\mu}_\omega) - \boldsymbol{\mu}_\omega) \left(\frac{1}{R^3} - \frac{ik}{R^2} \right) e^{ikR}. \quad (18.76)$$

- Das elektrische Feld hat Komponenten parallel und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung.
- Der erste Term repräsentiert die Fernzone:

$$\mathbf{H}_\omega = k^2 \mathbf{n} \times \boldsymbol{\mu}_\omega \frac{e^{ikR}}{R}, \quad (18.77.1)$$

$$\mathbf{E}_\omega = k^2 [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\mu}_\omega] \times \mathbf{n} e^{ikR} = \mathbf{H}_\omega \times \mathbf{n} : \quad (18.77.2)$$

$\mathbf{E}_\omega \perp \mathbf{n} \perp \mathbf{H}_\omega$, beide Felder sind in Phase.

- Der zweite Term ist nicht transversal, für sehr kurze Abstände mit $kR \ll 2\pi$ dominiert der Term mit $\frac{1}{R^3}$ — ein reines elektrisches Dipolfeld:

$$\mathbf{H}_\omega = ik [\mathbf{n} \times \boldsymbol{\mu}_\omega] \frac{e^{ikR}}{R^2} \quad (18.78.1)$$

$$\mathbf{E}_\omega = (3\mathbf{n}(\boldsymbol{\mu}_\omega \cdot \mathbf{n}) - \boldsymbol{\mu}_\omega) \frac{e^{ikR}}{R^3}. \quad (18.78.2)$$

Für $k \rightarrow 0$, also im statischen Limit, verschwindet der magnetische Term, und die Nahzone erstreckt sich bis nach Unendlich.

9.3.3 Strahlungsdämpfungskraft

Wir wissen, daß nach dem 2. NEWTONSchen Axiom eine geladene Partikel mit der Masse m sich unter dem Einfluß einer externen Kraft \mathbf{F}_{ext} beschleunigt bewegt. Dabei strahlt sie eine bestimmte Leistung nach Gln. (18.49/50) ab, die algebraisch in der Bewegungsgleichung dem Einfluß einer Dämpfungskraft bei einer mechanischen Schwingung gleichgesetzt werden kann [32]:

$$m\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F}_{\text{ext}} + \mathbf{F}_{\text{rad}}. \quad (18.79)$$

Die Arbeit, die durch \mathbf{F}_{rad} verrichtet wird, soll dem Wert der Energie, die in dieser Zeit vom System abgestrahlt wurde (daher negativ zu werten ist), gleich sein ($\mu = qd, \dot{\mu} = q\dot{v}$). Auf der linken Seite steht das Integral für die Arbeit, auf der rechten Seite das Leistungsintegral:

$$\int_{t_1}^{t_2} \mathbf{F}_{\text{rad}} \cdot \mathbf{v} \, dt = -\frac{2}{3} \int_{t_1}^{t_2} \frac{e_0^2}{c^3} \dot{\mathbf{v}} \cdot \dot{\mathbf{v}} \, dt, \quad (18.80)$$

was mit partieller Integration

$$\frac{2}{3} \int_{t_1}^{t_2} \frac{e_0^2}{c^3} \dot{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{v} \, dt = \frac{2}{3} \frac{e_0^2}{c^3} \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{v}} \Big|_{t_1}^{t_2} \quad (18.81)$$

ergibt. Bei einer periodischen Bewegung ist $T = t_2 - t_1$ und damit verschwindet das Produkt $\mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{v}}$ an den Umkehrpunkten und im Nulldurchgang, woraus

$$\int_{t_1}^{t_2} \mathbf{F}_{\text{rad}} \cdot \mathbf{v} \, dt = \frac{2}{3} \int_{t_1}^{t_2} \frac{e_0^2}{c^3} \dot{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{v} \, dt, \quad (18.82)$$

folgt, so daß wir für die Strahlungsdämpfungskraft selbst den Wert von

$$\mathbf{F}_{\text{rad}} = \frac{2}{3} \frac{e_0^2}{c^3} \ddot{\mathbf{v}} \quad (18.83)$$

erhalten, und es ergibt sich die Bewegungsgleichung von ABRAHAM-LORENTZ:

$$\mathbf{F}_{\text{ext}} = m(\dot{\mathbf{v}} - \tau \ddot{\mathbf{v}}). \quad (18.84)$$

Wenn die äußere Kraft verschwindet, hat Gl. (18.84) zwei Lösungen, eine triviale ($\dot{\mathbf{v}} = 0$) und eine zweite, die sich aus

$$\frac{dv}{dt} = \tau \frac{d}{dt} \frac{dv}{dt} \quad (18.85)$$

ergibt:

$$\frac{dt}{\tau} = \frac{d\dot{v}}{\dot{v}} = d \ln \dot{v} \Rightarrow \ln \dot{v} = \frac{t}{\tau} + \text{const} \quad (18.86)$$

mit

$$\tau = \frac{2}{3} \frac{e_0^2}{mc^3}. \quad (18.87)$$

Diese Gleichung also den einmaligen Fall mit einer dritten Zeitableitung, und damit erhalten wir für verschwindende externe Kraft die zwei Lösungen

$$\dot{\mathbf{v}} = \begin{cases} 0 \\ \mathbf{a}e^{t/\tau} \end{cases}; \quad (18.88)$$

wobei \mathbf{a} die Beschleunigung zum Zeitpunkt $t = 0$ ist. Entsprechend unserer Ableitung aber wäre im Nulldurchgang $\mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{v}}$ verschieden von Null. Entweder ist also \dot{v} Null und damit v const, oder die Beschleunigung wächst unbeschränkt mit der Zeit. Daher kann diese Gleichung nur eine kleine Korrektur sein.

Die Lösung dieser Schwierigkeit liegt aber in Wirklichkeit in der unendlich großen elektromagnetischen Eigenmasse der Elektronen.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, III, 1. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1968, S. 18
- [2] Eyring, Walter, Kimball: *Quantum Chemistry*, appendix V, Wiley, New York, 1944
- [3] W.B. Nottingham, Phys. Rev. **55**, 203 (1939), zitiert von S.C. Brown: *Introduction to Electron Discharges in Gases*, J. Wiley & Sons, 1966, S. 85
- [4] A.A. Sokolow, J.M. Loskutow, I.M. Ternow: *Quantenmechanik*, Akademie-Verlag, Berlin, 1964, S. 456 f.
- [5] N.H. March: *Effective Ion-Ion Interaction in Liquid Metals*, Chapter 15 in *Physics of Simple Liquids*, ed. by J.E. Enderby, North-Holland Publ. Co, Amsterdam, 1968
- [6] F.A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1972, S. 180
- [7] J.N. Murrell, S.F.A. Kettle, J.M. Tedder: *Valence Theory*, 2nd edition, J. Wiley & Sons, Ltd., London/New York, 1970, p. 163
- [8] C.A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1479 (1937)
- [9] H. Bock, B.G. Ramsey: *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973)
- [10] E. Heilbronner, H. Bock: *ibid*, S. 246
- [11] E. Heilbronner, H. Bock: *ibid*, Vol. I, Kap. 4
- [12] J.N. Murrell, S.F.A. Kettle, J.M. Tedder: *Valence Theory*, John Wiley, New York, 1970, Chap. 15
- [13] E. Heilbronner, H. Bock: *ibid*, Vol. I, Kap. 6
- [14] anorganik.chemie.uni-bonn.de/akbkhome
- [15] A. Streitwieser: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Chap. 4, Wiley, New York, 1961
- [16] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley 1971, 4th ed., Chap. 10, p. 343
- [17] C. Kittel: *ibid*, Chap. 2, p. 76
- [18] J.M. Ziman: *Einführung in die Festkörpertheorie*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main und Zürich, S. 88
- [19] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940)
- [20] J.C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959)
- [21] https://itp.tugraz.at/LV/ewald/TFKP/Kapitel_11N.pdf
- [22] M.L. Cohen, V. Heine, Phys. Rev. **122**, 1821 (1961)
- [23] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang: *Norm-Conserving Pseudopotentials*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979)

- [24] R.M. Martin: *Electronic Structure Calculations, Basic Theory and Practical Applications*, Cambridge Univ. Press, 2004
- [25] P.L. Rossiter: *The electrical resistivity of metals and alloys*, Cambridge University Press 1987, p. 117
- [26] N. Ashcroft, Phys. Lett. **23**, 48 (1966)
- [27] C. Kittel: *ibid*, Advanced Topic D, p. 708
- [28] J.C. Philipps, R. Sandrock, Phys. Rev. **174**, 663 (1968)
- [29] A.O.E. Animalu, V. Heine, Phil. Mag. **12**, 1249 (1965)
- [30] M. Born: *Optik*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1972
- [31] J.D. Jackson: *Classical Electrodynamics*, 1st ed., J. Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y., 1962, S. 271
- [32] J.D. Jackson: *ibid*, Kap. 17, S. 582 ff.
- [33] A. Sommerfeld: *Vorlesungen über Theoretische Physik*, Bd. VI: Partielle Differentialgleichungen in der Physik, Geest & Portig, Leipzig
- [34] J.D. Jackson: *ibid*, Kap. 12.
- [35]
- [36] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands: *The Feynman Lectures on Physics III*, 6th edition, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1972
- [37]

Außerdem wurde auf folgende Bücher — aber auch meine eigenen Aufzeichnungen — zurückgegriffen:

- P.W. Atkins: *Physical Chemistry*, 1st edition, University Press, Oxford, U.K., 1978
- D.I. Blochinzew: *Grundlagen der Quantenmechanik*, 6. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main und Zürich, 1972
- E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, I – III, 1. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1968
- F. A. Cotton: *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd edition, J. Wiley-Interscience, New York/London, 1971
- R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands: *The Feynman Lectures on Physics*, III, 6th edition, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1972
- L.D. Landau, E.M. Lifschitz: *Lehrbuch der Theoretischen Physik III: Quantenmechanik*, 5. Auflage, Akademie-Verlag, Berlin, 1974