

TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

Irene Burghardt (burghardt@chemie.uni-frankfurt.de)

Praktikumsbetreuung:

Konstantin Falahati (k.falahati@yahoo.com)

Jan von Cosei (jvcosei@theochem.uni-frankfurt.de)

Robert Binder (rbinder@theochem.uni-frankfurt.de)

Tianji Ma (beiai@hotmail.de)

Vorlesung: Di 10h-12h, Fr 9h-10h

Übungen: Fr 10h-11h

Web site: <http://www.theochem.uni-frankfurt.de/TC1>

Bisher: LCAO-MO Ansatz, Aufbauprinzip . . .

- LCAO-MO-Ansatz entspricht einem **Einelektronenbild** – keine Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung
- Besetzung der Orbitale erfolgt *ad hoc* gemäß dem **Aufbauprinzip**
- Konstruktion von **Hybridorbitalen**: optimal adaptierte Basissets

Keine explizite Behandlung der Mehrelektronen-Wellenfunktion!

LCAO-Verfahren

- schreibe $|\psi\rangle$ in einer AO-Basisdarstellung: $|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle$ (z.B. vollständige **orthogonale** Basis oder **nichtorthogonale LCAO-Basis**)
- schreibe den Hamilton-Operator \hat{H} als Matrix in derselben Basis: $H_{nm} = \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_m \rangle$ (des Weiteren: Überlapp $S_{nm} = \langle \phi_n | \phi_m \rangle$).
- ausgehend von der SG, $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, löse das resultierende lineare Gleichungssystem für die Koeffizienten:

$$(H - E1)c = 0$$

oder

$$(H - ES)c = 0$$

- eine nicht-triviale Lösung ($c \neq 0$) existiert, wenn die Säkular-determinante verschwindet (und damit die Inverse $(H - E1)^{-1}$ oder $(H - ES)^{-1}$ nicht existiert):

$$|H - E1| = 0$$

oder

$$|H - ES| = 0$$

Mehrelektronensysteme: Allgemeiner Hamilton-Operator

N Elektronen, M Kerne:

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \right\} \end{aligned}$$

Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist schwierig zu behandeln!

- **Störungstheorie** (allerdings zumeist nicht ausreichend)
- Hartree-Fock (Mean-Field)-Theorie → TC2
- Dichtefunktionaltheorie → TC2
- “high-level” Verfahren für Elektronenkorrelationen → TC2

Mehrelektronenatome: “Kernabschirmung”

$$\begin{aligned}
 H &= -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_{iR}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\} \\
 &\longrightarrow -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_{iR}} - \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{r_{iR}} \right\}
 \end{aligned}$$

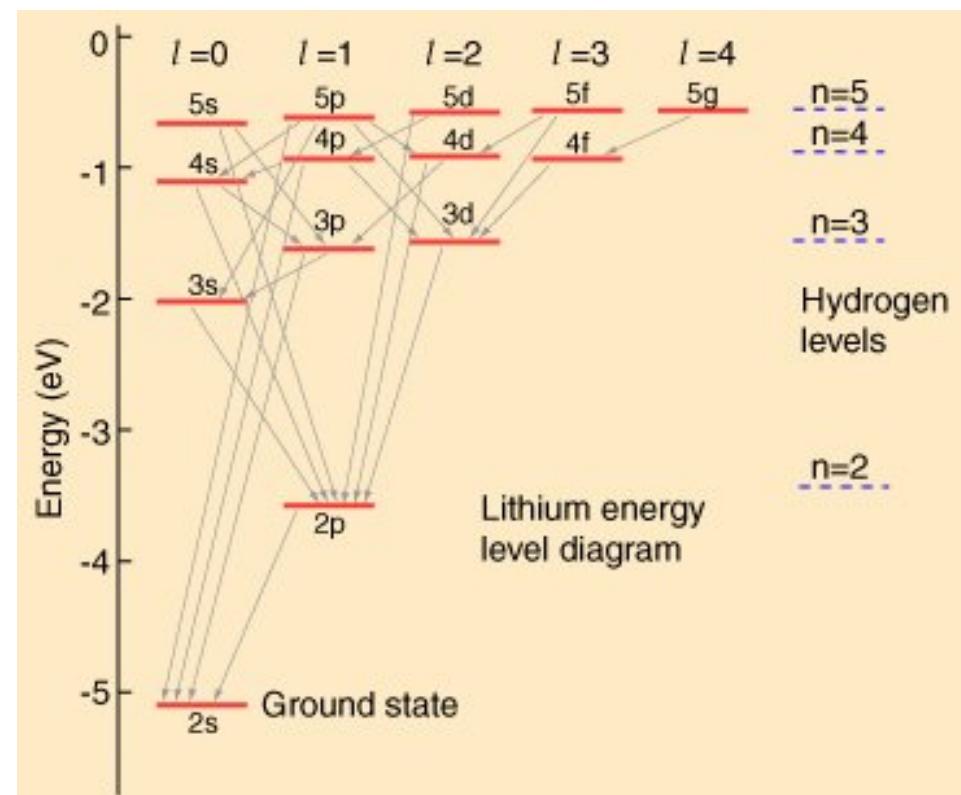
oder:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{Z_{i,\text{eff}}}{r_{iR}}$$

Die effektive Kernladungszahl $Z_{i,\text{eff}} = Z - \sigma_i$ hängt von den Quantenzahlen n und l ab. Z. B. ist die Abschirmung σ_i für s -Elektronen geringer als für p -Elektronen.

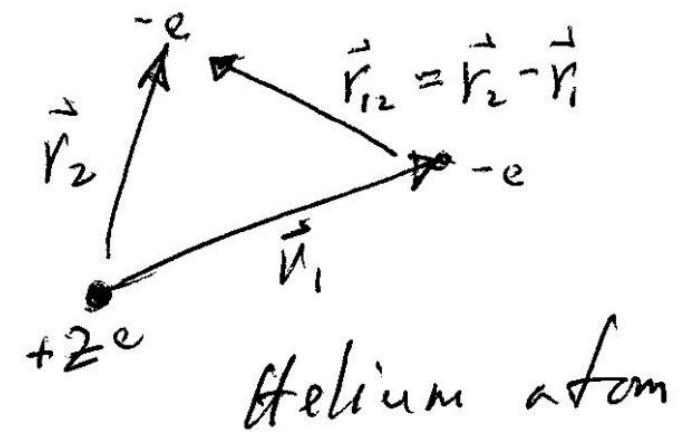
Atomorbitale: Modifizierte Wasserstofforbitale

- z.B. Alkalimetalle: Valenzelektron wechselwirkt mit effektivem Rumpf (Core)
- benutze effektive Kernladungszahlen: z.B. $2/Z_{\text{eff}} = 0.62 (C), $= 0.51$ (N), $= 0.44$ (O)$
- Energilevels nun auch l -abhängig (insbesondere ausgeprägt bei niedriger n -Quantenzahl): Zentralfeldeigenschaft geht teilweise verloren



Helium

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ -\frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right\} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}_{1n} + \hat{V}_{2n} + \hat{V}_{12} \\
 &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{12}
 \end{aligned}$$



- Explizite Betrachtung beider Elektronen!

Zweielektronensystem: Helium

Vorgehensweise:

1. Modell “nullter Ordnung”: unabhängige Elektronen
2. Benutze die Lösungen aus (1) als Basisfunktionen und führe die Elektron-Elektron-Wechselwirkung als “Störung” ein
3. Lösung via Säkulardeterminante $|H - E1| = 0$
Die Lösungen sind symmetrisch oder anti-symmetrisch unter Permutation der Elektronen (Austausch $1 \leftrightarrow 2$)
4. Kombiniere den Raumanteil der Wellenfunktion mit dem Elektronenspin
5. Es existieren nur Wellenfunktionen, die insgesamt antisymmetrisch sind (Pauli-Prinzip): $\Psi = \psi_{\text{sym}}^{\text{space}} \psi_{\text{anti}}^{\text{spin}}$ oder $\Psi = \psi_{\text{anti}}^{\text{space}} \psi_{\text{sym}}^{\text{spin}}$

Ununterscheidbare Teilchen

- Elektronen können nicht individuell “markiert” werden
- Wenn man zwei Teilchen vertauscht, kann die Wellenfunktion ihr Vorzeichen ändern (ψ antisymmetrisch) oder nicht (ψ symmetrisch)
- Permutationsoperator:

$$P_{kl}\psi(1, \dots, k, \dots, l, \dots N) = \lambda\psi(1, \dots, k, \dots, l, \dots N)$$

$\lambda = 1$: symmetrisch

$\lambda = -1$: antisymmetrisch

- Teilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen: z.B. Elektronen, Positronen, Protonen, Neutronen) haben antisymmetrische Zustandsfunktionen
- Teilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen: z.B. Photonen, π -Mesonen) haben symmetrische Zustandsfunktionen

Ununterscheidbare Teilchen, cont'd

Die Antisymmetribedingung bezieht sich auf die **gesamte** Wellenfunktion inkl. Spin:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, \sigma_1, r_2, \theta_2, \phi_2, \sigma_2, \dots, r_n, \theta_n, \phi_n, \sigma_n)$$

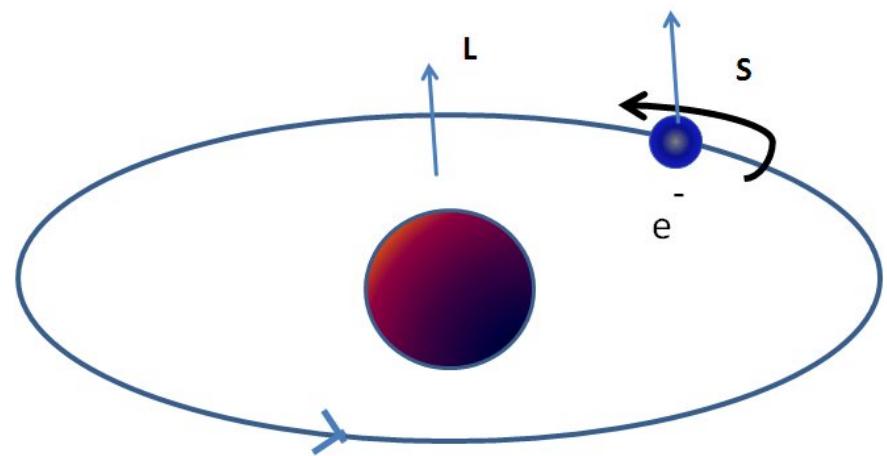
wobei $\sigma = \{\alpha, \beta\}$.

“Zusätzliche” Quantenzahl: Spin

$$|\psi_{nlm_lm_s}\rangle = |\psi_{nlm_l}\rangle |\alpha\rangle \ (m_s = 1/2)$$

oder $|\psi_{nlm_lm_s}\rangle = |\psi_{nlm_l}\rangle |\beta\rangle \ (m_s = -1/2)$

- intrinsischer, nichtganzzahliger Drehimpuls des Elektrons
- entdeckt von Goudsmit, Uhlenbeck (1925)
- $\hat{s}^2|\alpha\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\alpha\rangle$; $\hat{s}_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}\hbar|\alpha\rangle$
 $\hat{s}^2|\beta\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\beta\rangle$; $\hat{s}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|\beta\rangle$
- formal identisch zu einem Drehimpuls mit $l = \frac{1}{2}$:
 $\hat{l}^2|\psi_{lm}\rangle = \hbar^2 l(l+1)|\psi_{lm}\rangle$;
 $\hat{l}_z|\psi_{lm}\rangle = m_l \hbar |\psi_{lm}\rangle$



Halbzahlig oder ganzzahlig?

- **Fermionen (Elektron, Positron, Neutrino):** $s = 1/2$
- **Bosonen (z.B. Eichbosonen, Mesonen – vermitteln Kräfte zwischen Fermionen):** s ganzzahlig, zumeist $s = 1$



Evidence for the direct decay of the 125 GeV Higgs boson to fermions

The CMS Collaboration[†]

The discovery of a new boson with a mass of approximately 125 GeV in 2012 at the Large Hadron Collider^{–3} has heralded a new era in understanding the nature of electroweak symmetry breaking and possibly completing the standard model of particle physics^{4–9}. Since the first observation in decays to $\gamma\gamma$, WW and ZZ boson pairs, an extensive set of measurements of the mass^{10,11} and couplings to W and Z bosons^{11–13}, as well as multiple tests of the spin-parity quantum numbers^{10,11,13,14}, have revealed that the properties of the new boson are consistent with those of the long-sought agent responsible for electroweak symmetry breaking. An important open question is whether the new particle also couples to fermions, and in particular to down-type fermions, as the current measurements mainly constrain the couplings to the up-type top quark. Determination of the couplings to down-type fermions requires direct measurement of the corresponding Higgs boson decays, as recently reported by the Compact Muon Solenoid (CMS) experiment in the study of Higgs decays to bottom quarks¹⁵ and τ leptons¹⁶. Here, we report the combination of these two channels, which results in strong evidence for the direct coupling of the 125 GeV Higgs boson to down-type fermions, with an observed significance of 3.8 standard deviations, when 4.4 are expected.

the heaviest elementary particle known to date, is implied by an overall agreement of the gluon-gluon fusion production channel cross-section with the standard model prediction. However, the masses of down-type fermions may come about through different mechanisms in theories beyond the standard model¹⁰. Therefore, it is imperative to observe the direct decay of this new particle to down-type fermions to firmly establish its nature. As a consequence of the Yukawa interaction discussed above, the most abundant fermionic Higgs boson decays will be to third-generation quarks and leptons, namely the bottom quark and the τ lepton, as the decay of a Higgs boson with a mass around 125 GeV to top quarks is kinematically not allowed. Therefore, the most promising experimental avenue to explore the direct coupling of the standard model Higgs boson to fermions is in the study of the decay to bottom quark-antiquark pairs (denoted as $b\bar{b}$) as well as to tau lepton-antilepton pairs (denoted as $\tau\bar{\tau}$).

Recently, the CMS Collaboration reported on a search for the decays of the new boson to $b\bar{b}$ quark pairs¹⁵ as well as to $\tau\bar{\tau}$ lepton pairs¹⁶ based on data collected in 2011 and 2012. In this Letter, we report on the combination of the results from the study of these two decays to down-type fermion-antifermion pairs, performed for the first time at the LHC.

The CMS apparatus comprises several detectors specialized in

CERN Press Release



<http://press.web.cern.ch/press/PressReleases/Releases...>

CERN experiments observe particle consistent with long-sought Higgs boson

Geneva, 4 July 2012. At a seminar held at CERN¹ today as a curtain raiser to the year's major particle physics conference, ICHEP2012 in Melbourne, the ATLAS and CMS experiments presented their latest preliminary results in the search for the long sought Higgs particle. Both experiments observe a new particle in the mass region around 125–126 GeV.

PR17.12
04.07.2012