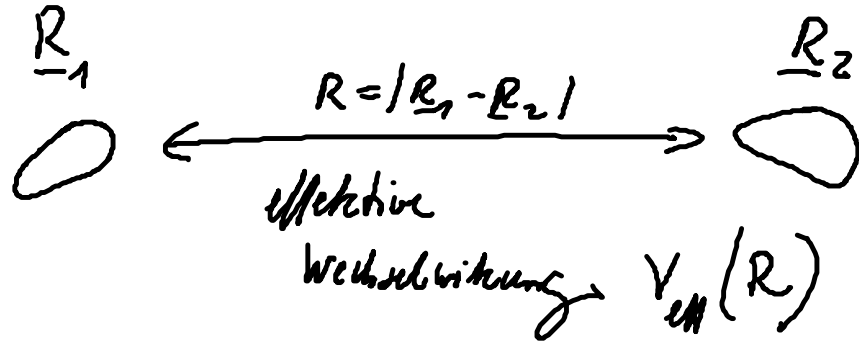


1.2.2008

1.2.2008

Von mikroskopisch nach makroskopisch





Energie einer Ladungsverteilung

$$E = \frac{1}{2} \sum_{nn'} \int d\underline{x} d\underline{x}' \frac{\rho_n(\underline{x}) \rho_{n'}(\underline{x}')}{|\underline{x} - \underline{x}'|}$$

zwei Moleküle bei $\underline{R}_n, \underline{R}_{n'}$

$$\underline{x} = \underline{R}_n + \underline{s}, \quad \underline{x}' = \underline{R}_{n'} + \underline{s}'$$

Entwicklung von $\frac{1}{|\underline{x} - \underline{x}'|}$ für jedes Paar n, n'

Taylor: $\frac{1}{|\underline{R} + \underline{a}|} =$ $\underline{R} = \underline{R}_n - \underline{R}_{n'}, \underline{a} \equiv \underline{s} - \underline{s}'$
Entw. in $|\frac{\underline{a}}{R}|$

$$= \frac{1}{R} \left(1 + \frac{\underline{a}^2 + 2\underline{R}\underline{a}}{R^2} \right)^{-1/2} =$$

$$= \frac{1}{R} \left(1 - \frac{1}{2R^2} (a^2 + 2Ra) + \frac{3}{8R^4} (a^2 + 2Ra)^2 + \dots \right)$$

Jetzt Annahme $\int dx \rho_n(x) = 0$

$$\Rightarrow \iint dx dx' \frac{\rho_n(x) \rho_n(x')}{|x - x'|} =$$

$$= \iint d\xi d\xi' \rho_n(\xi) \rho_n(\xi') \frac{1}{R} \left\{ \cancel{1} - \frac{1}{2R^2} \left(\underbrace{[\xi - \xi']^2}_{\xi^2 + \xi'^2 - 2\xi\xi'} + 2R \underbrace{[\xi - \xi']}_{0} \right) \right. \\ \left. + \frac{3}{8R^4} \left([\xi - \xi']^2 + 2R(\xi - \xi') \right)^2 + \dots \right\}$$

$$= \iint d\xi d\xi' \rho_n(\xi) \rho_n(\xi') \frac{1}{R} \left\{ \frac{\xi\xi'}{R^2} + \frac{3}{8R^4} \left[4 \left\{ R|\xi - \xi'| \right\} \left\{ R|\xi - \xi'| \right\} \right. \right. \\ \left. \left. + \dots \right] \right\}$$

$$= \iint d\xi d\xi' \rho_n(\xi) \rho_n(\xi') \frac{1}{R} \left\{ \frac{\xi\xi'}{R^2} \right\}$$

$$- \frac{3}{R^4} (\underline{R} \cdot \underline{p}_n) (\underline{R} \cdot \underline{p}_{n'}) + \dots \}$$

$$\equiv \left[\underline{d}_n \equiv \int d^3s \underline{\rho}_n(\underline{s}) \right]$$

$$\equiv \frac{1}{R^3} \underline{d}_n \cdot \underline{d}_{n'} - \frac{3}{R^5} (\underline{R} \cdot \underline{d}_n) (\underline{R} \cdot \underline{d}_{n'})$$

Damit hat die Energie E die Form

$$E = \frac{1}{2} \sum_n E_n^{\text{self}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{nn' \\ n \neq n'}} \left(E_{nn'}^{\text{d-d}} + E_{nn'}^{\text{höhere Multipole}} \right)$$

$$E_n^{\text{self}} = \iint d\underline{x} d\underline{x}' \frac{\rho_n(\underline{x}) \rho_n(\underline{x}')}{|\underline{x} - \underline{x}'|}$$

Multipol-Entwicklung

Dipol-Dipol-Wechselwirkung



$$E^{dd}(\underline{R}) = \frac{\underline{d}_1 \cdot \underline{d}_2}{R^3} - 3 \frac{(\underline{R} \cdot \underline{d}_1) (\underline{R} \cdot \underline{d}_2)}{R^5}$$



läßt sich schreiben als

$$E^{dd}(\underline{R}) = -d_1 \underline{E}_2^{dip} - d_2 \underline{E}_1^{dip}$$

\underline{E}_2^{dip} : elektr. Feld am
Ort des Dipols 1,
erzeugt durch Dipol 2.

Klassisch \longrightarrow quantenmechanisch

$$H_{eff} = H_0 + V, \quad V = \frac{1}{2} \sum_{n \neq n'} E_{nn'}^{d-d}$$

gewünscht Beschreibung im Phasenraum der
Moleküle (\hat{P}_n, \hat{R}_n) mit effektive $\{W_n\}$

$$V_{eff}(\{\underline{R}_n\}).$$

Zeitentwicklung in der QM

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle$$

$$|\Psi(t)\rangle = \underbrace{e^{-i \hat{H} t}}_{\text{Zeitentr.-Operator (Propagator)}} |\Psi(0)\rangle, \quad t \geq 0$$

Laplace-Transform einer Funktion $f(t)$

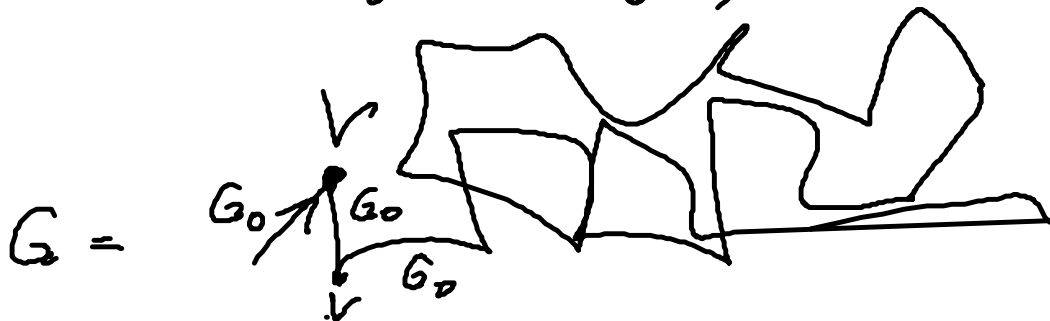
$$\hat{f}(z) = \int_0^{\infty} dt e^{-zt} f(t)$$

$$\int_0^{\infty} dt e^{-zt - iHt} = \frac{1}{z + i\hat{H}}$$

Definition: Resolvente (Greenfunktion)

$$G(z) = \frac{1}{z - \hat{H}} = (z - \hat{H})^{-1}$$

$$H = H_0 + V; \quad G_0(z) = (z - H_0)^{-1}$$



$$G(z) = (z - \underbrace{H_0}_{G_0^{-1}} - V)^{-1} = (G_0^{-1} - V)^{-1}$$

$$= (1 - G_0 V)^{-1} G_0$$

$$= G_0 + G_0 V \{ G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots \}$$

$$= G_0 + \underbrace{G_0 V G_0}_{+ \dots} =$$

$$\boxed{G(z) = G_0(z) + G_0(z) V G(z)} \quad \underline{\text{Dyson}}$$

Reihe $G = G_0 + G_0 \left\{ V + \underbrace{V G_0 V}_{\substack{\uparrow \\ \text{"nackte"} \\ \text{Wechselwirkung}}} + V G_0 V G_0 V \dots \right\}$

T-Matrix
(effektive Wechselwirkung) $= G_0 + G_0 T G_0$

Zwei Moleküle im Zustand $|k\rangle \otimes |k'\rangle$

Erwartungswert von V^{eff} in diesem Zustand.

1. Term ist der EW

$$\langle k k' | V | k k' \rangle \quad \text{mit}$$

$$V = \frac{\underline{d}_n \underline{d}_{n'}}{R^3} - 3 \frac{(\underline{R} \underline{d})(\underline{R} \underline{d}')}{R^5}$$

$$\rightarrow V_{\text{eff}}^{(1)}(\underline{R}) = \frac{\langle \underline{d} \rangle \langle \underline{d}' \rangle}{R^3} - 3 \frac{(\underline{R} \langle \underline{d} \rangle)(\underline{R} \langle \underline{d}' \rangle)}{R^5}$$

daraus Kraft $F_{\text{eff}}^{(1)}(\underline{R}) = -\underline{\nabla} V_{\text{eff}}^{(1)}(\underline{R})$

wie klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Aber: Null falls $\langle \underline{d} \rangle = 0$.

QM $\langle \underline{d} \rangle = 0 \not\Rightarrow \langle \underline{d}^2 \rangle = 0$

2. Term

$$V_{\text{eff}}^{(2)}(\underline{R}) = \langle kh' | V G_0 V | kh' \rangle$$

$z = E_k + E_{k'}$

$$= \sum_{nn'} \frac{\langle kh' | V | nn' \rangle \langle nn' | V | kh' \rangle}{E_k + E_{k'} - E_n - E_{n'}}$$

$$\langle nn' | G_0(z) | mm' \rangle = \langle nn' | \frac{1}{z - H_0} | mm' \rangle$$

$$= \delta_{nm} \delta_{n'm'} \frac{1}{z - (E_n + E_{n'})}$$



$$H_0 |mm'\rangle \equiv H_0 |m\rangle \otimes |m'\rangle$$

\uparrow_1 \uparrow_2 *holder*
 $= (E_m + E_{m'}) |mm'\rangle$

1. Schritt: $E^{dd}(\underline{R}) = \frac{dD}{R^3} - 3 \frac{(\underline{R} \cdot \underline{D})(\underline{R} \cdot \underline{D})}{R^5}$

$$\underline{R} = R \underline{e}_\alpha = \underline{d} \underline{M} \underline{D}$$

$$\underline{M} = \frac{1}{R^3} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix};$$

$$\langle k | \underline{d}_\alpha | n \rangle \equiv d_\alpha^{kn}, \quad \alpha = x, y, z$$

$$\langle k | \underline{D}_\alpha | n \rangle \equiv D_\alpha^{kn}$$

$$|\langle kh' | V | nn' \rangle|^2 = \sum_{\alpha\gamma} d_\alpha^{kn} d_\gamma^{n'k'} D_\alpha^{k'n'} D_\gamma^{n'h'}$$

$M_{dd} M_{\gamma\gamma}$.

$$d_{\alpha}^{kn} d_{\beta}^{nk} = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \underline{d}^{kn} \underline{d}^{nk}$$

\Rightarrow Damit $|kk'\rangle = |GS\rangle$ ^{Grundzustand}
 $V_{\text{eff}}^{(2), GS}(R) = \frac{2}{3} \frac{1}{R^6} \sum_{\substack{nn' \\ \neq 0}} \frac{\langle d_{kn} | d_{nk} \rangle \langle k'n' | d_{n'k'} \rangle}{E_0 + E_{0'} - E_n - E_{n'}}$

< 0

- attraktive Wechselwirkung
 - fällt ab mit $1/R^6$
- van-der-Waals-Wechselwirkung
- Kräfte: van-der-Waals-Kräfte
(Dispersionskräfte).