



2. Bindungszustände von Atomen

Moleküle & Festkörper sind:

- Bindungszustände von Atomen, die bei Energiezufuhr in Einzelatome dissoziieren
 - ein kompliziertes Vielteilchenproblem mit WW von Kernen & Elektronen
- Aufgrund des großen Unterschieds zwischen Elektron- und Kernmassen $\frac{m_e}{m_k} \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ kann man eine Näherungsprozedur durchführen.

" Kerne sind langsam, Elektronen sind schnell "

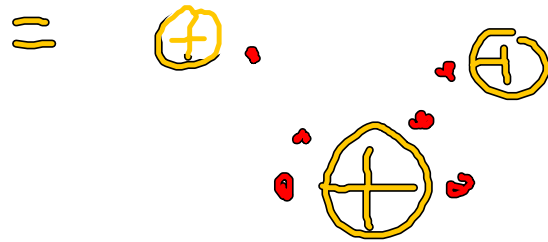
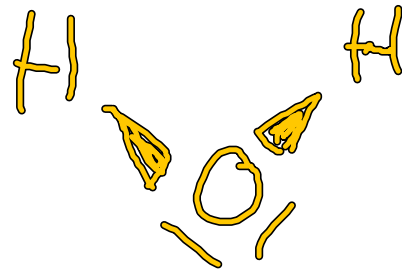
⇒ Elektronen passen sich quasi instantan (keine Transienten, kein Gedächtnis) an Veränderungen im Kernpotential an, welche durch

die Bewegung der Kerne um
ihre Ruhelage erzeugt wird

↑ Idee hinter

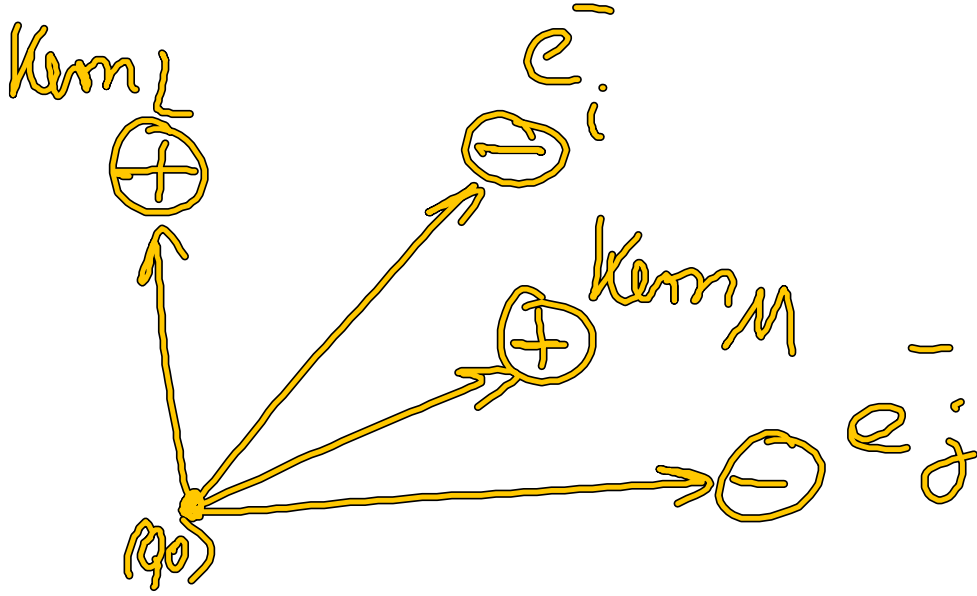
Born-Oppenheimer Approximation

Bsp: H_2O



2.1. Born-Oppenheimer-Approximation

- schwerer Kern (langsam)
- leichtes Elektron (schnell)



Hamiltonian:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \hat{H}_{e^-} + \hat{H}_k + \hat{W}_{e^-k} \\
 &= \underbrace{T_{e^-} + V_{e^-e^-}}_{\substack{-\frac{\hbar^2}{2m_{e^-}} \sum_i \nabla_i^2 \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V_{ij}}} + \underbrace{T_k + V_{kk}}_{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_L \frac{1}{m_L} \nabla_L^2} + \underbrace{W_{e^-k}}_{\frac{1}{2} \sum_{L,M} V_{L,M}}
 \end{aligned}$$

$$+ \sum_{i,j} W_{ij}$$

Zeitdynamik: $i\hbar \partial_t \Psi(i,k) = \hat{H} \Psi(i,k)$

Ansatz: $\Psi(i,k) = \underbrace{\varphi(i,k)}_{\text{Elektron}} \cdot \underbrace{\chi(k)}_{\text{Kerne}}$

Idee: φ als elektronische WF hängt nur parametrisch von den Kernkoordinaten ab (langsam variierendes externes Potential)

• $\chi(k)$ enthält Dynamik der Kerne

Vorgehen:

• Starte mit stationärer SG:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad | \Psi = \varphi \cdot \chi$$

$$\Rightarrow \hat{H}(\varphi \cdot \chi) = E(\varphi \cdot \chi) \quad | \quad \hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_k + \hat{V}_{ek}$$

$$\Rightarrow \hat{H}\Psi = (\hat{H}_e - \varphi)\chi + \underbrace{(\hat{H}_k \chi)\varphi + S(\varphi\chi)}_{\text{2mal Produktregel}} + \hat{W}_{e-k}(\varphi\chi)$$

wobei $S(\varphi\chi) = \sum_k \left[-\frac{\hbar^2}{2m_k} (\chi \nabla_k^2 \varphi + 2 \nabla_k \varphi \nabla_k \chi) \right]$

mit $\nabla_k \varphi(i, k) \hat{=} \text{Ableitung des el. WF nach Kernkoordinaten}$

• weitere Schritte:

- Lösung des Problems ohne S ,
 später als Störung $\left(\sim \frac{1}{m_k} \right)$
 einbauen. Diesen Zugang nennt man
Born-Oppenheimer Approximation.

$$\xrightarrow{: \chi} (\hat{H}_e + \hat{W}_{e-k}) \varphi(i, k) = (E - (\hat{H}_k \chi) / \chi) \varphi(i, k)$$

$$(i) \quad (T_{\bar{e}} + V_{\bar{e}-\bar{e}} + W_{\bar{e}-K}) \psi_{\bar{e}}(i, k) = E_{\bar{e}}^e(k) \psi_{\bar{e}}(i, k)$$

$$(ii) \quad (T_K + V_{K-K} + E_{\bar{e}}^e(k)) \chi_m^e(k) = E_m^e(k) \chi_m^e(k)$$

Zu (i) EW-Problem für el. WF bei festgehaltenener Kernkonfiguration

≙ Elektronenbewegung im Feld "fester" Kerne (Parameter k). $\bar{e}-\bar{e}$ -WW wird $\mathcal{O}(1)$ in Hartree-Fock-Näherung (QM2, Ex4) gelöst.

Zu (ii) EW-Problem für Kern-WF bei bekannter \bar{e} -Energie, die zu Kernpotential beiträgt: $V_{K-K} + E_{\bar{e}}^e(k)$; stellt Potential dar, in dem sich die Kerne bewegen

(a) Die Kernkoordinaten sind $\{k\}$

$$\rightarrow \underline{q}_r = \underline{q}_{0,r} + \underline{S} q_r \quad \begin{array}{l} r\text{-tes Kern} \\ \text{mit 3 Koordinaten} \\ = 0 \end{array}$$

eff. Kernpotential: $V_{\text{eff}}^l(\{q_i\}) + \sum_i \left(\frac{\partial V_{\text{eff}}^l}{\partial q_i} \right)_{q=q_0} \delta q_i$

$$+ \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V_{\text{eff}}^l}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q=q_0} \delta q_i \delta q_j$$

k_{ij}

→ Zweiter Term verschwindet, dritter Term wird umgeschrieben auf ungekoppelte Oszillatoren (vgl. Mechanik):

$$\sum_{\alpha} \frac{\omega_{\alpha}^2 m_{\alpha}}{2} \eta_{\alpha}^2 \quad , \quad \eta_{\alpha} \hat{=} \text{Normalkoord.}$$

$$L = T_k - V_{\text{eff}}^l(k)$$

$$p_{\alpha} = \frac{\partial L}{\partial \eta_{\alpha}}$$

$$\sum_{\alpha} \left(\frac{p_{\alpha}^2}{2 m_{\alpha}} + \frac{\omega_{\alpha}^2 m_{\alpha}}{2} \eta_{\alpha}^2 \right) + V_{\text{eff}}^l(k_{\text{abst}})$$

$$\| \underline{S} \underline{g}_m = \sum_{\alpha} \eta_{\alpha}(t) \underline{g}_{\alpha m} + c.c. \| \quad (*)$$

mit $\underline{g}_{\alpha m} \hat{=} EV$ der WW-Matrix
 \Rightarrow

$$\eta_{\alpha} + W_{\alpha} \eta_{\alpha} = 0$$

b) Elektron-Kern-WW für kleine Auslenkungen

$$V_{e-k}(\underline{r}; k) = \sum_m \frac{-Ze^2}{|\underline{r} - \underline{q}_m|}$$

$$\stackrel{\text{Taylor}}{=} \sum_m \left(\frac{-Ze^2}{|\underline{r} - \underline{q}_m^0|} + \sum_m \nabla \left(\frac{-Ze^2}{|\underline{r} - \underline{q}_m^0|} \right) \cdot \underline{d} \underline{q}_m \right)$$

$$= W e^{-k(q_{0,0})} + \sum_m \frac{\partial W}{\partial q_m} e^{-k} \Big|_{q_m = q_m^0}$$

$$\stackrel{(*)}{=} V e^{-k}(\text{Ruhelage}) + \sum_{m,\alpha} \eta_{\alpha}(t) g_{\alpha m} \frac{\partial W}{\partial q_m} e^{-k} \Big|_{q_m = q_m^0}$$

c) Eine Quantisierung im Teilchenzahl- formalismus erfolgt mit

$$H_S \rightarrow H = \int d^3r \hat{\Psi}^\dagger H_S \hat{\Psi} + H_{\text{Kern}}$$

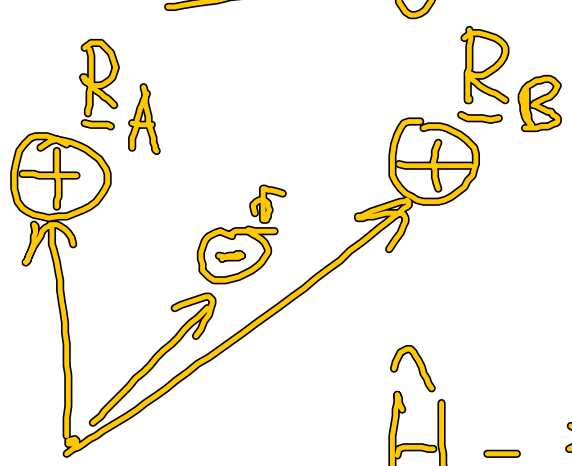
Feldoperator \leftarrow

$$\bullet \eta_{\alpha} = (b_{\alpha} + b_{\alpha}^\dagger) \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\alpha} \omega_{\alpha}}}$$

$\hat{=}$ Quantisierung der Kernschwingung (wie H.O.)

2.1. Einfache Moleküle

2.1.1 H_2^+ -Molekül: Beispiel für die Bindung zweier Atome



ionisches H_2 mit
1 Elektron
2 Protonen

$$\hat{H}_{e^-} = \hat{T}_e + \cancel{\hat{V}_{e^-e^-}} + \hat{W}_{e^-k}$$

→ e^-e^- -WW verschwindet, es gibt nur 1 Elektron

$$\rightarrow \hat{H}_{e^-} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R_B|}$$

im Sinne der Born-Oppenheimer Approximation
→ ruhende Kerne

Problem: zu bestimmende QZ

$$\hat{H}_{e^-} \psi_\alpha = \epsilon_\alpha \psi_\alpha \quad ; \quad \psi_\alpha = \psi_\alpha(r, R_A, R_B)$$

• R_A, R_B sind festgehalten (≙ Kerne als statisches externes Potential)

Ansatz für d. WF:
(LCAO)

$$C_A \left(\text{1s orbital centered at } R_A \right) + C_B \left(\text{1s orbital centered at } R_B \right)$$

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}, R_A, R_B) = C_A \psi_{1s}(\mathbf{r} - R_A) + C_B \psi_{1s}(\mathbf{r} - R_B)$$
$$\Rightarrow C_A \psi_{1s}^A(\mathbf{r}) + C_B \psi_{1s}^B(\mathbf{r})$$

• Symmetrie um 0 \rightarrow Gewichtung der C_A, C_B muss gleich sein

$$\rightarrow C_A = \pm C_B, \text{ also } \psi_\alpha = C_A (\psi_{1s}^A \pm \psi_{1s}^B)$$

$$\rightarrow \psi_{1s}(\mathbf{r} - R_{A/B}) = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-|\mathbf{r} - R_{A/B}|/a_0}$$

(a_0 von H-Atom)

Normierung von ψ_e :

$$1 = \int_{\mathbb{R}^3} |\psi_e(\mathbf{r})|^2 = C_A^2 \int_{\mathbb{R}^3} \left\{ |\psi_{1s}^A|^2 + |\psi_{1s}^B|^2 \pm 2 \psi_{1s}^A \psi_{1s}^B \right\}$$

$$= C_A^2 2(1 \pm S)$$

$$\text{mit } S = \int_{\mathbb{R}^3} \psi_{1s}^A \psi_{1s}^B$$

Überlapp
ist wichtig für
Bindung

$$\Rightarrow C_A^2 = \frac{1}{2(1 \pm S)}$$

• Das Überlappintegral beschreibt den räumlichen Überlapp der beiden Atomorbitale.

• Einfilchenorbital und Energiebestimmung

$$\rightarrow \hat{H} \psi_\alpha = \epsilon_\alpha \psi_\alpha$$

$$\rightarrow \epsilon_\alpha = \langle \psi_\alpha | \hat{H}_0 | \psi_\alpha \rangle$$

∴ (online nachgetragen)

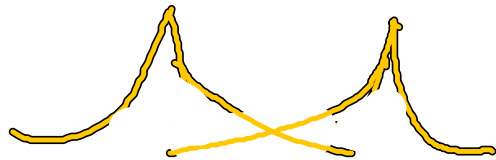
$$= \frac{1}{1 \pm S(R)} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \pm S(R) \right)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{R}{a} \right) e^{-R/a_0}$$

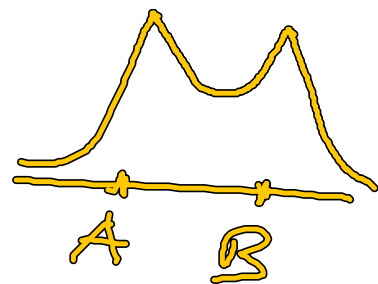
• Die Gesamtenergie ist eine Funktion des Kernabstandes R und muss ein Minimum annehmen
→ stabiles Molekül

• Es gibt 2 Zustände:

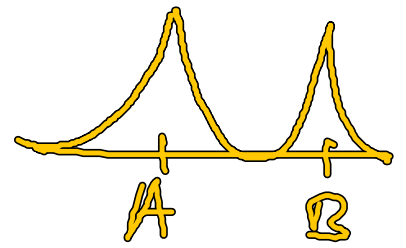
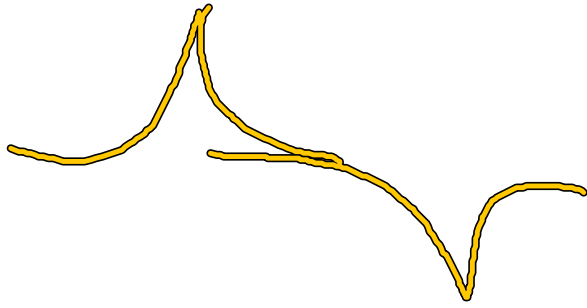
ψ_+
(bindend)



$|\psi_+|^2$

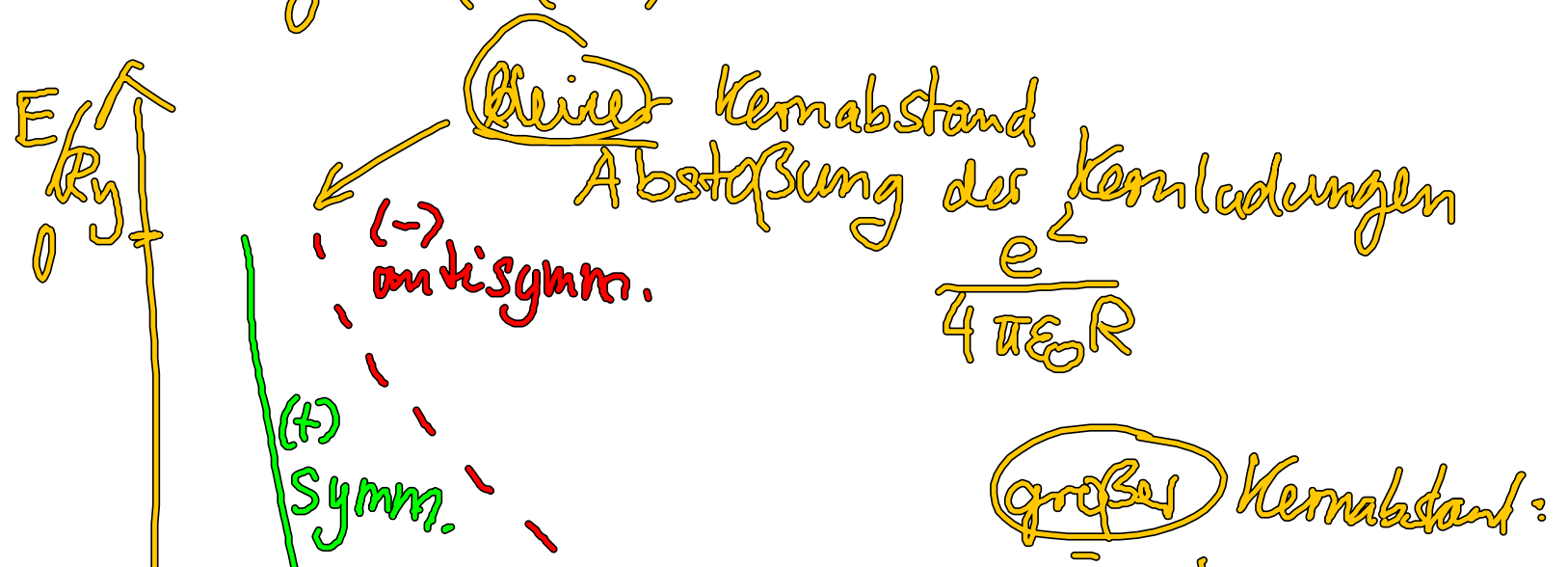


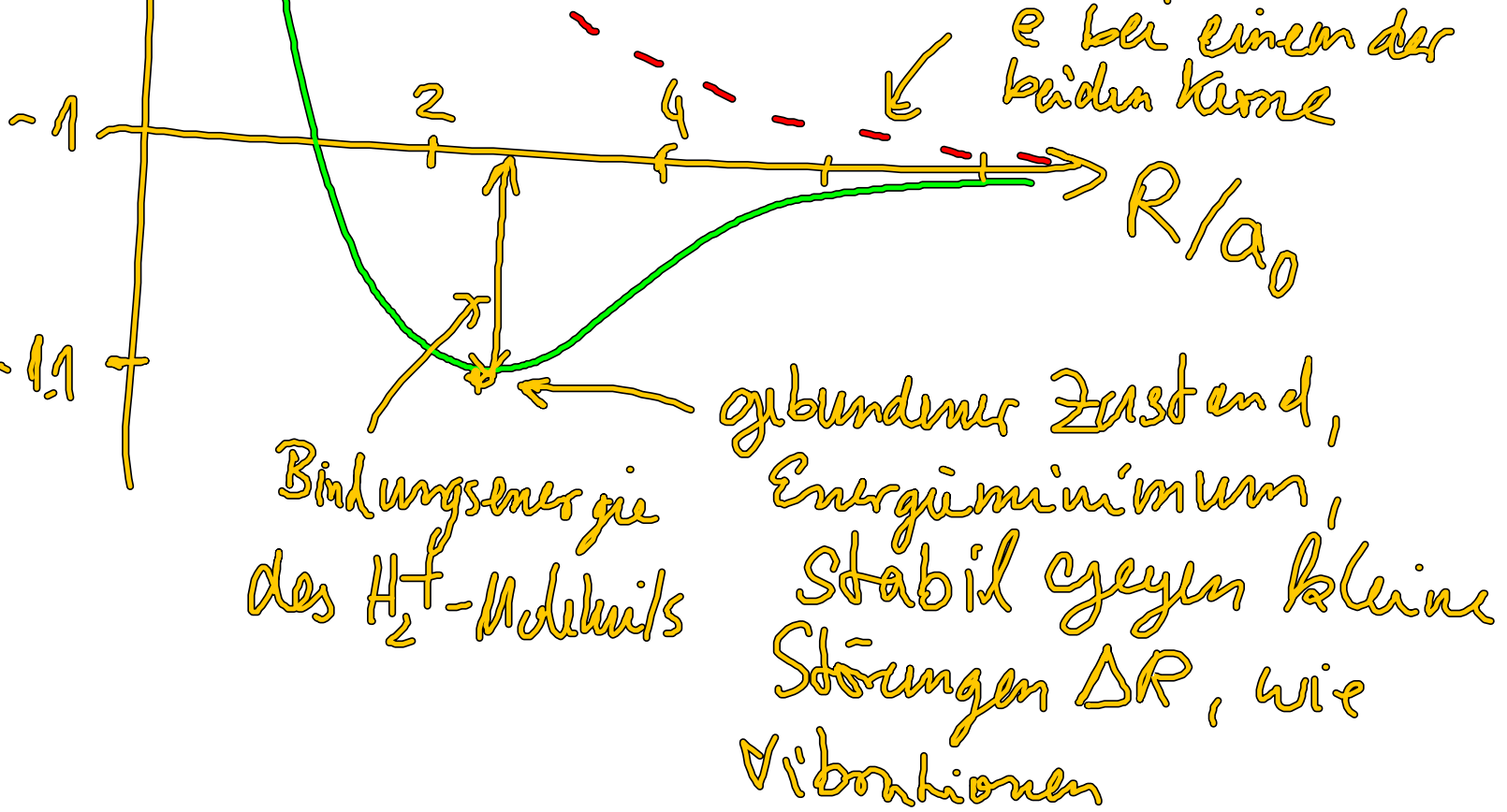
ψ_-
(antibindend)



Der ortssymmetrische Zustand ist bindend, weil ein e^- effektiv für die Bindung ausgetauscht wird. Die Aufenthaltswk verschwindet nicht auf der Verbindungsachse der Kerne ($|\psi_+|^2 \neq 0$)

- Das sieht man auch an der Energie $E(R)$:





Zusammenfassung

- E_+ hat Minimum als Funktion von R
- E_- hat kein Minimum

• Der symm. Zustand ist bindend, weil hier die Aufenthaltswk zwischen den Kernen nicht verschwindet

- Vergleich mit Experiment:

$$E_0 \quad R_0$$

exp -2.79 eV 1.06 Å

theo: -1.76 eV 1.32 Å

exakt: -2.79 eV 1.20 Å

online: 22 Wasserstoffmolekül