

V Bindungszustände von Atomen (Moleküle, Festkörper)

Moleküle und Festkörper sind Bindungszustände von Atomen, die bei Energiezufuhr in Einzelatome dissoziieren. Stellt kompliziertes Vielteilchenproblem dar, beinhaltet die Gleichzeitigkeit der Elektronen und Kerne untereinander.

Aufgrund der unterschiedlichen Masse zwischen El/Proton kann man ein Näherungsschema aufbauen:

$$\frac{m_{el}}{m_k} \sim 10^{-3} - 10^{-5}$$

Man versucht diesen kleinen Parameter zu nutzen.

Born-Oppenheimer Näherung:

Kerne sind langsam, Elektronen sind schnell

Elektron folgt sehr schnell (ohne Gedächtnis)

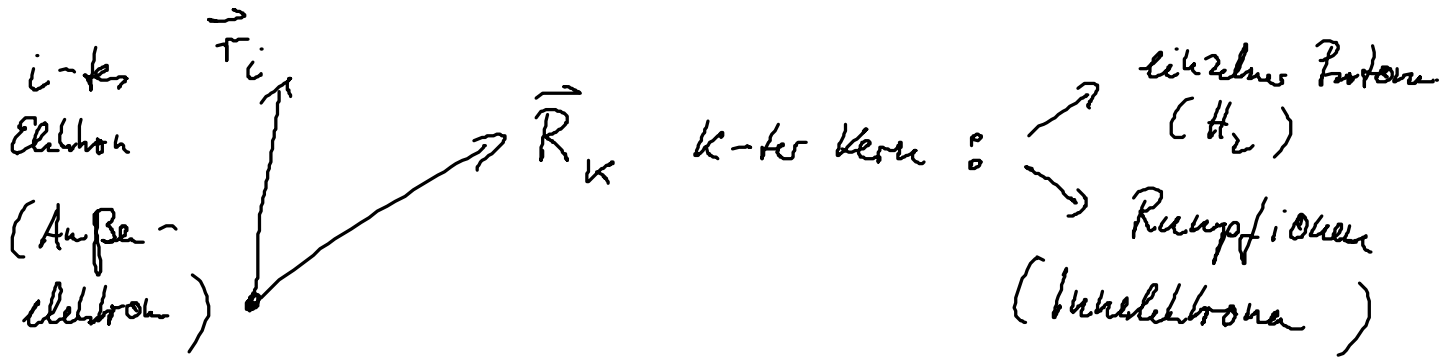
der Veränderung des Kernpotentials:

Grundlage der Born-Oppenheimer Näherung.

1) Born-Oppenheimer-Näherung

19. Teil Thema des Festkörpers / Molekültheorie

beachten Vielteilchen System von Kerne / Elektronen:



System von geladenen Teilchen:

$$\underline{H} = \underline{H}_{el} + \underline{H}_k + \underline{W}_{el-k}$$

$$\underline{H}_{el} = \underline{T}_{el} + \underline{V}_{el-el} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_{el}} (\vec{\nabla}_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

kinetische Elektronenergie potentielle Elektronenergie

$$\underline{H}_k = \underline{T}_k + \underline{V}_{k-k} = \sum_k -\frac{\hbar^2}{2m_k} (\vec{\nabla}_k)^2 + \frac{1}{2} \sum_{kL} \frac{z_k z_L e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_L|}$$

kinetische Energie d. Kerne potentielle Energie d. Kerne

z : effektive Ladung d. Ionen

$$W_{el-k} = \sum_{k,i} W_{ik} = \sum_{k,i} \frac{-Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i| 4\pi \epsilon_0}$$

Schrödingergleichg: $\underline{H} \psi(i,k) = E \psi(i,k)$

$\psi(i,k)$ hängt von alle Elektronen- und Kernkoordinaten

ab, Ausatz: $\psi(i,k) = \varphi(i,k) \chi(k)$

\nearrow \nwarrow
 elektronische Wellen- Wellenfunktion
 funktion, ist abhängig der Kerne
 von Kernkoordinaten

$$\underline{H} (\varphi(i,k) \chi(k)) = E (\varphi(i,k) \chi(k))$$

$$\underline{H} = H_{el} + H_k + W_{el-k}$$

$$H \varphi \chi = (\underline{H}_{el} \varphi) \chi + (\underline{H}_k \chi) \varphi + \underline{\delta}(\varphi \chi) + \underline{W}_{el-k} \varphi \chi$$

$$\underline{\delta}(\varphi \chi) = \sum_k -\frac{\hbar^2}{2m_k} \left(\chi \vec{\nabla}_k^2 \varphi + 2 \vec{\nabla}_k \varphi \vec{\nabla}_k \chi \right)$$

$\vec{\nabla}_k \varphi(i,k)$ ist die elektronische Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten.

δ geht mit dem Term $\frac{1}{m_k}$, ist koeffizient klein!
 und kann später störungstheoretisch betrachtet werden
 dieser zugang ist die Born-Oppenheimer Näherung.

$$\left(\underline{H}_{el} + \underline{W}_{el-k} \right) \varphi(i, k) = \underbrace{\left(E - \frac{H_k \chi}{\chi} \right)}_{E_{el}} \varphi(i, k)$$

E_{el} : Elektronenenergie

→

$$(i) \left(\underline{T}_{el} + \underline{V}_{el-el} + \underline{W}_{el-k} \right) \varphi(i, k) = E_{el}(k) \varphi(i, k)$$

Das ist eine Schrödingergleichung für den elektronischen Anteil der Wellenfunktion $\varphi(i, k)$, und zwar:

im festgehaltenen Potential des Kerns -
 die Kernkoordinaten gehen parametrisch ein
 und müssen nicht festgelegt werden

(z.B. durch Bindungsabstand der betrachtet werden muß)

$$(ii) \left(\underline{T}_k + \underline{V}_{k-k} + E_{el}(k) \right) \chi(k) = E \chi(k)$$

Das ist eine Schrödingergleichung für die Kernwellenfunktion

$\chi(k)$ bei bekannter Elektronenenergie, diese trägt zum Potential ($V_{k-k} + E_{el}$) bei.

Damit ist das Problem in 2 Schritten zerlegt

1) Lösung von (i) für alle Kernkoordinaten finden

2) mit $E_{el}(k)$ (ii) lösen

und Minimum der Energie E finden

→ das Minimum liegt bei festem Kernabstand
= gebundener Zustand

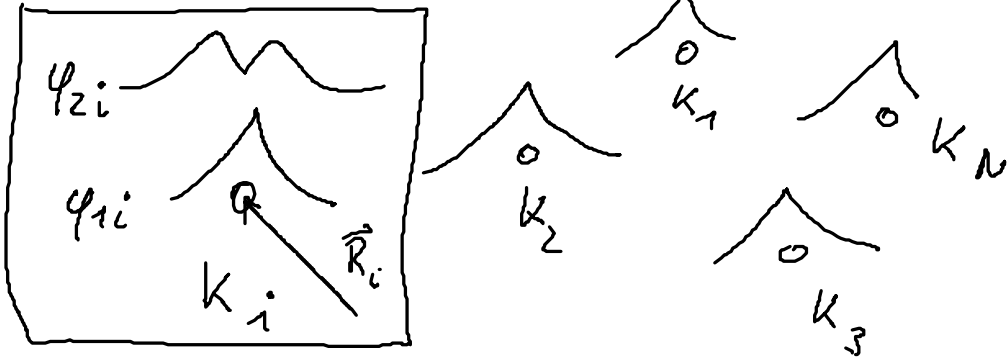
2) LCAO-Methode

Es gibt verschied. Mgl. Elektronen-gleichg. (i) zu lösen, u.a.

Dichte funktional Theorie, Quantenchemie (LCAO ...)

in Festkörpern: Bandstrukturrechnung

Vorstellung bei LCAO :



Für den i -te Kern kann wir alle Elektronenzustände :

$$\psi_{ni}(\vec{r}) = \psi_n(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

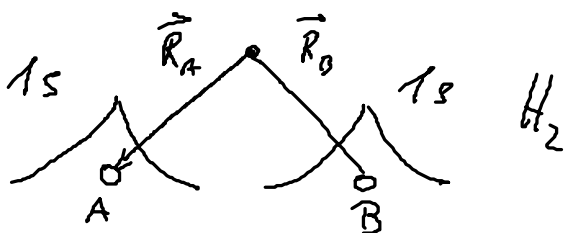
↑
(n, l, m)

Ausatz für Elektronenwellenfunktion
durch eine Linearkombination solcher
Atomorbitale :

$$\text{Molekülorbital} : \psi_\alpha(\vec{r}) = \sum_{n,i} \psi_{ni}(\vec{r} - \vec{R}_i) c_{ni}^\alpha$$

Molekülorbitale sind lineare Überlagerungen der Atomorbitale

Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)



Beispiel!

$$\varphi(\vec{r}) = \alpha \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A) + \beta \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B)$$

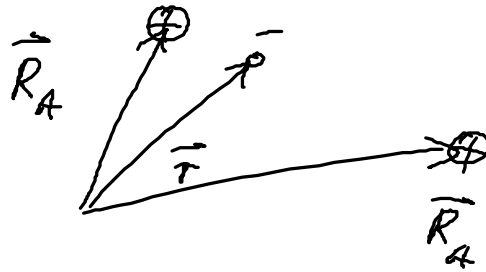
Molekül-
orbital

φ_{1s} : Zustände aus einem Elektron in 1 Atom
ohne die anderen Atome

2. Molekül

2.1. H_2^+ - Molekül - einfachstes Beispiel

ionisiertes H_2



im Sinne der Born-Oppenheimer Näherg.

1. Schritt) Elektron im fest gehaltenen Kernpotential

$$\left(\underline{H}_{el} + \underline{W}_{el-k} \right) \varphi(\vec{r}, \vec{R}_A, \vec{R}_B) = E_{el}(\vec{R}_A, \vec{R}_B) \varphi(\vec{r}, \vec{R}_A, \vec{R}_B)$$

$\underbrace{\qquad\qquad\qquad}_i \quad \underbrace{\qquad\qquad\qquad}_k$

↓

$$\underline{T}_{el} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m}, \quad V_{el-el} \equiv 0 \quad (1 \text{ Elektron})$$

$$W_{el-k} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_B|}$$

Elektron im Potential der 2 Kerne

Ansatz f. $\psi(r) = C_A \overbrace{\psi_{1s}^A} (\vec{r} - \vec{R}_A) + C_B \overbrace{\psi_{1s}^B} (\vec{r} - \vec{R}_B)$

niedrigstes Atomorbitale ($1s$ für Kern A, B)

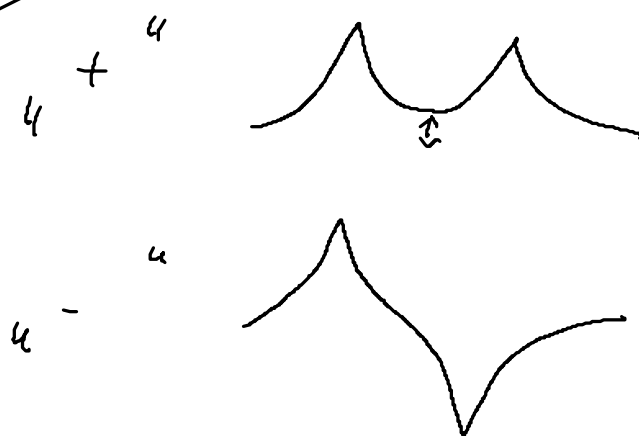
C_A, C_B müsste in Aufg. Kalls Wahrscheinlichkeit
gleich gewichtet sein $\rightarrow |C_A|^2 = |C_B|^2$

weil kein Kern ausgezeichnet ist

$$\rightarrow C_A = \pm C_B$$

$$\psi(r) = C_A (\psi_{1s}^A \pm \psi_{1s}^B)$$

Normierung:



später bindend "

$$\psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_{A/B}) = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-|\vec{r} - \vec{R}_{A/B}|/a_0}$$

a_0 - Bohrscher Radius

Normierung von $\psi(r)$: (ψ_{\pm})

$$1 = \int d^3r |\psi_{\pm}(r)|^2 = c_A^2 \int d^3r \left(\underbrace{|\psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A)|^2}_{\text{}} + \underbrace{|\psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B)|^2}_{\text{}} \right. \\ \left. \pm 2 \underbrace{\psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A) \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B)}_{\text{}} \right)$$

$$= c_A^2 \left(\underline{1+1} \pm 2 S(R) \right), \quad R = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$$

$$S = \int d^3r \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A) \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B) = S(R)$$



$$S = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right) e^{-R/a_0}$$

Offen sind hier wir want das Überlappintegral
 Dep on tiell ab mit Entfernung R .

Energien berechnen $\varphi_{\pm} \rightarrow \varepsilon_{\pm}$

$$\underline{H} \varphi_{\pm}(r) = \varepsilon_{\pm} \varphi_{\pm}(r) \quad \left| \int \varphi_{\pm}^*(r) \cdot d^3r \right.$$

$$\langle \varphi_{\pm}^* | \underline{H} | \varphi_{\pm} \rangle = \varepsilon_{\pm} \cdot 1$$

$$\varepsilon_{\pm} = \int d^3r \underbrace{c_A^2}_{\text{Hel}} \left(\varphi_{1s}^A(r) \pm \varphi_{1s}^B(r) \right) \left(\underline{T}_{el} + \underline{V}_{el-A} + \underline{V}_{el-B} \right) \left(\varphi_{1s}^A(r) \pm \varphi_{1s}^B(r) \right)$$

$$c_A^2 = \left([1 \pm S(R)] \cdot 2 \right)^{-1}$$

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{1}{2(1 \pm S)} \left(\langle \varphi_{1s}^A | \underline{H}_{el} | \varphi_{1s}^A \rangle + \langle \varphi_{1s}^B | \underline{H}_{el} | \varphi_{1s}^B \rangle \pm 2 \langle \varphi_{1s}^A | \underline{H}_{el} | \varphi_{1s}^B \rangle \right)$$

$$= \frac{1}{1 \pm S} \left(\langle \varphi_{1s}^A | \underline{H}_{el} | \varphi_{1s}^A \rangle \pm \langle \varphi_{1s}^A | \underline{H}_{el} | \varphi_{1s}^B \rangle \right)$$

(A ↔ B symmetrisch in diesem Problem)

$$= \frac{1}{1 \pm S} \left(\varepsilon_{1s} + \int d^3r \varphi_{1s}^A(r) \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_B|} \varphi_{1s}^A(r) \right)$$

$$\frac{1}{2} \left(\int d^3r \psi_{1s}^A(r) \psi_{1s}^B(r) + \int d^3r \psi_{1s}^A(r) \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}-\vec{R}_A|} \psi_{1s}^B(r) \right)$$

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

E_{1s} Rydbergenergie des 1. H. Zustands

Das sind die elektronische Energien für den symmetrischen Zustand (+) und antisymmetrischen Zustand (-)



Das sind die Energie der Elektronen im Zustand ψ_+ oder ψ_- als Funktion des Abstands der beiden Kerne.

2. Schritt: Gesamtenergie des Moleküls durch χ Gl. (ii) ermitteln:

$$E = E_{el} + \frac{H_{KK}}{\lambda} \approx \underline{\underline{\epsilon_{\pm}(R) + V_{K-K}}}$$

$$\underline{\underline{T_{-K}}} \lambda = 0$$

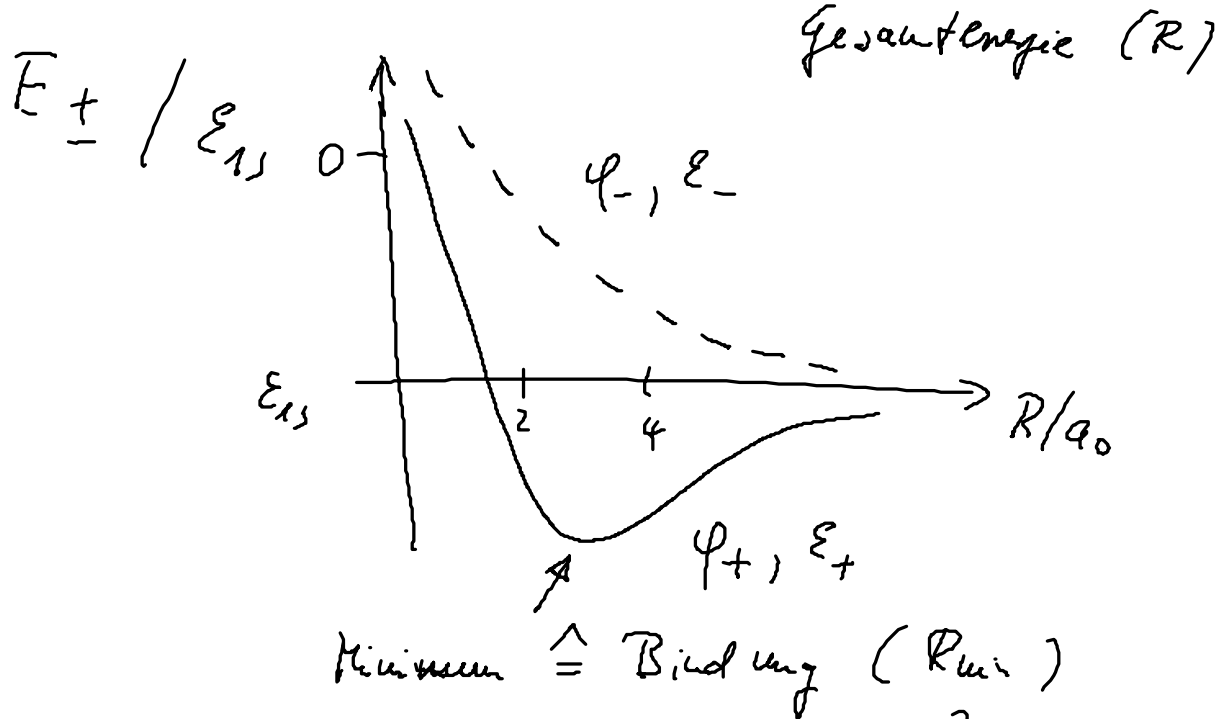
→ Näher: Kerne bewegen sich nicht!

$$\underline{\underline{E_{\pm}}} = \epsilon_{\pm}(R) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

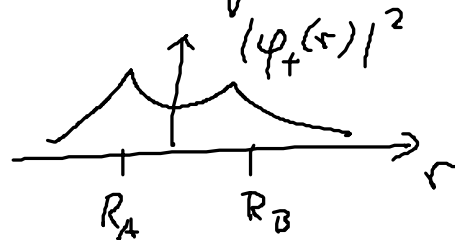
Bemerkungen:

a) Das Molekül H_2^+ muß als Funktion von R die Energie minimieren für das Gesamtsystem

$$E = \epsilon_{\pm} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$



b) Der symmetrische Zustand



zeigt im Minimum der Energie, ist tiefer als die Rydbergenergie ϵ_{1s}

→ Energie istel günstiger das Molekül bei $R = R_{min}$ zu bilden

$$R_{min}^{theor} = 1,3 \overset{\circ}{\text{Å}}, \quad R_{min}^{exp} = 1,0 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

c) H_2 Molekül:

2 Elektron die in Molekülorbitale (φ_{\pm}) gepackt werden, El-El-WW in HF

Näherung mit realen

Energien \pm sind nicht qualitativ durch die

El El WW beeinflusst

→ Grundzustand

$$\psi_+ (\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_+ (r_1) \psi_+ (r_2) |0, 0\rangle$$

↑
Spin singulett

→ angeregter Zustand

ist im Triplettzustand

d) Chemische Bindung entsteht in der einfachsten
Form durch die gemeinsamen Nutzung
der Außenelektronen der beteiligten Partner

→ E-Minimierung.