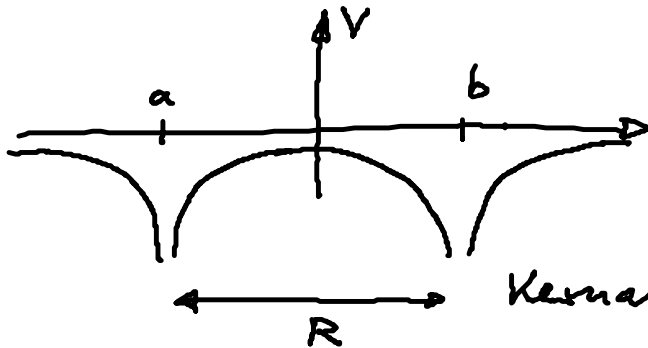


5.6 Kovalente chem. Bindung des H_2 -Moleküls

Anwendung der entarteten Störungsrechnung auf 2-Teilchen-Problem (Heitler u. London, 1927).

Aktuelle Anwendung: 2 gekoppelte Quantenpunkte
 Potenzial der Atomkerne ("Quantenpunktmolekül")



Kerne: a, b (fest)
 Elektronen: 1, 2

Kernabstand R : Parameter

Ungestörtes System (ohne Spin)

2 nicht wechselwirkende H-Atome:

$$\hat{H}_{a1} |a\rangle_1 = E_a |a\rangle_1$$

El. 1 am Kern a

$$\hat{H}_{b2} |b\rangle_2 = E_b |b\rangle_2$$

El. 2 am Kern b

mit $\hat{H}_{a1} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}}$

$$r_{a1} = |r_1 - R_a|$$

$$\hat{H}_{b2} = \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}}$$

$$r_{b2} = |r_2 - R_b|$$

Eigenzustände $\left\{ \begin{array}{l} \text{von } \hat{H}_\alpha^0 = \hat{H}_{a1} + \hat{H}_{b2} \\ \text{bzw. } \hat{H}_\beta^0 = \hat{H}_{a2} + \hat{H}_{b1} \end{array} \right\}$ zu $E^{(0)} = E_a + E_b$:

$$|\Phi_\alpha\rangle = |a\rangle_1 |b\rangle_2$$

$$|\Phi_\beta\rangle = |b\rangle_1 |a\rangle_2$$

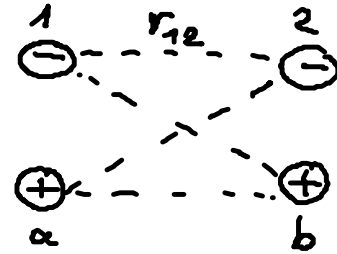
Austauschentartung
 der Energie $E^{(0)}$

$$\hat{H}_{\alpha\beta}^0 |\Psi_{\alpha\beta}^0\rangle = E^{(0)} |\Psi_{\alpha\beta}^0\rangle$$

2-fache Entartung

Störung

$$\hat{H}_{\alpha\beta}^1 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right)$$



Ham. op. $\hat{H}_{\alpha\beta} = \hat{H}_{\alpha\beta}^0 + \hat{H}_{\alpha\beta}^1$

Störungsrechn. 1. Ordnung: $E \approx E^{(0)} + E^{(1)}$

$$|\Psi\rangle \approx |\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle$$

mit $|\Psi^{(0)}\rangle = c_{\alpha} |\Psi_{\alpha}^0\rangle + c_{\beta} |\Psi_{\beta}^0\rangle$
 $\qquad\qquad\qquad = \underset{= |a\rangle_1 |b\rangle_2}{c_{\alpha}} \underset{= |a\rangle_2 |b\rangle_1}{c_{\beta}}$

Bem.: Da sich $|a\rangle$ und $|b\rangle$ auf verschiedene Kerne beziehen, sind $|\Psi_{\alpha}^0\rangle$ und $|\Psi_{\beta}^0\rangle$ nicht orthogonal (nur für $R \rightarrow \infty$):

$$\langle \Psi_{\alpha}^0 | \Psi_{\beta}^0 \rangle = \langle a | b \rangle_1 \langle b | a \rangle_2 = T T^* \neq 0$$

mit dem Überlapp-Integral

$$T := \langle a | b \rangle_1 = \int \psi_a^*(r_1) \psi_b(r_1) d^3 r_1$$

$$= \int d^3 r_1 R_{n\ell}^*(r_{a1}) Y_{\ell}^{m*}(\vartheta_{a1}, \varphi_{a1}) R_{n'\ell'}(r_{b1}) Y_{\ell'}^{m'}(\vartheta_{b1}, \varphi_{b1})$$

Daher erhält man aus der Störungsentwicklung

$$(\hat{H}_{\alpha\beta}^{(0)} - E^{(0)}) |\Psi^{(1)}\rangle = (E^{(1)} - \hat{H}^1) (c_{\alpha} |\Psi_{\alpha}^0\rangle + c_{\beta} |\Psi_{\beta}^0\rangle)$$

durch Skalarmult. mit $\langle \Psi_{\alpha,\beta}^0 |$ die Säkulargl.

$$0 = (H_{\alpha\alpha}^1 - E^{(1)})c_\alpha + (H_{\alpha\beta}^1 - E^{(1)}|T|^2)c_\beta$$

$$0 = (H_{\beta\alpha}^1 - E^{(1)}|T|^2)c_\alpha + (H_{\beta\beta}^1 - E^{(1)})c_\beta$$

mit $H_{\alpha\alpha}^1 = \langle \Phi_\alpha | \hat{H}^1 | \Phi_\alpha \rangle = \langle a | \langle b | \hat{H}^1 | b \rangle | a \rangle$

$$= \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\varphi_a(r_1)|^2 |\varphi_b(r_2)|^2 \hat{H}^1$$

$$= H_{\beta\beta}^1 \quad (1 \leftrightarrow 2)$$

$$=: D \quad \text{„direkte Coulombenergie“ (Hartree)}$$

(klass. Energie einer Ladungsverteilung)

und $H_{\alpha\beta}^1 = \langle \Phi_\alpha | \hat{H}^1 | \Phi_\beta \rangle = \langle a | \langle b | \hat{H}^1 | a \rangle | b \rangle$

$$= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \varphi_a^*(r_1) \varphi_b(r_1) \varphi_b^*(r_2) \varphi_a(r_2) \hat{H}^1$$

$$= H_{\beta\alpha}^1$$

$$=: A \quad \text{„Austauschenergie“ (nichtklass.)}$$

(Fock)

Säkulardeterminante:

$$0 = \begin{vmatrix} D - E^{(1)} & A - E^{(1)}|T|^2 \\ A - E^{(1)}|T|^2 & D - E^{(1)} \end{vmatrix}$$

$$= (D - E^{(1)})^2 - (A - E^{(1)}|T|^2)^2$$

$$= [(D - E^{(1)}) - (A - E^{(1)}|T|^2)] [(D - E^{(1)}) + (A - E^{(1)}|T|^2)]$$

$$\Rightarrow \boxed{E^{(1)} = \frac{D \pm A}{1 \pm |T|^2}}$$

Energieaufspaltung

Aufhebung der Austauschentartung!

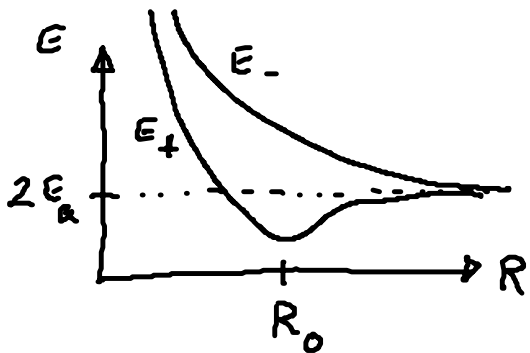
Gesamtenergie $E_{\pm} \approx E^{(0)} + E^{(1)} = E_a + E_b + \frac{D \pm A}{1 \pm |T|^2}$

Eigenzustand $\Psi_{\pm}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm |\tau|^2)}} (\underbrace{|a\rangle_1 |b\rangle_2}_{\Psi_a} \pm \underbrace{|a\rangle_2 |b\rangle_1}_{\Psi_b})$ Symm. / antisymm.

(Lösung des lin. hom. Gl. systems für c_α, c_β)

E_{\pm} hängt parametrisch vom Kernabstand R ab:

Wähle $|a\rangle, |b\rangle$ als Grundzustand des H-Atoms



$E_-(R)$: Abstoßung

$E_+(R)$: Energie-Minimum

\Rightarrow homöopolare Bindung
(kovalente)

"Austauschbindung"

(nur quantenmech. zu verstehen)

Berücksichtigung des Spins:

Der gesamte 2-Elektronen-Zustand $|\Psi\rangle = |\text{Ort}\rangle |\text{Spin}\rangle$ muß antisymm. sein bei Permutation von Spin und Bahn (Fermionen!)

2 Möglichkeiten:

(i) Spin-Anteil symm. $\rightarrow S = s_1 + s_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ $\uparrow\uparrow$
 $m_s = 0, \pm 1$ (Triplet)

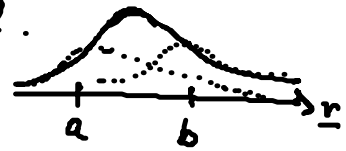
Bahn-Anteil antisymm. $\rightarrow \Psi_{-}^{(0)}, E_{-}$
(keine Bindung)



(ii) Spin-Anteil antisymm. $\rightarrow S = s_1 - s_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ $\uparrow\downarrow$
 $m_s = 0$ (Singulett)

Bahn-Anteil symm. $\rightarrow \Psi_{+}^{(0)}, E_{+}$

(Bindung)
 erhöhte Elektronenanzahl. wahrscheinl.
zwischen den Kernen!



5.7 Variationsverfahren

W. Ritz

nützlich, wenn nicht $\hat{H} = \hat{H}^0 + \epsilon \hat{V}$ zerlegbar ist.

zeitunabh. Schrödingergl.

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

Eigenwerte

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$$

$\langle \psi_n | \psi_k \rangle = \delta_{nk}$
 vollständiges ONS

Dann gilt für beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ (i.a. kein Eigenzustand)

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \sum_n \langle \psi | \hat{H} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle \\ &= \sum_n E_n \langle \psi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle \\ &\quad \underbrace{\qquad\qquad}_{\geq E_0} \\ &\geq E_0 \sum_n \langle \psi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle \\ &= E_0 \langle \psi | \psi \rangle \end{aligned}$$

Also $E_0 \leq \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ Extremal-Prinzip

Näherung für Grundzustand

(i) Mache geeigneten Ansatz für Testfkt. $|\psi\rangle$
 mit Parametern, z.B. $\psi(x; \alpha, \beta, \dots)$,
 Symmetrien, Asymptotik einbauen

(ii) Variiere Parameter, bis $\bar{E} := \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ minimal
 wird:
 $\frac{\partial \bar{E}}{\partial \alpha} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \dots = 0$

$$\rightarrow \alpha_0, \beta_0$$

$$\rightarrow \text{Näherung für } E_0 \approx \bar{E}(\alpha_0, \beta_0, \dots)$$

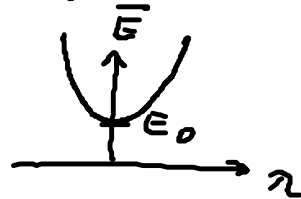
$$\text{und } \psi_0 \approx \psi(\alpha_0, \beta_0, \dots)$$

Bem. : Die Annäherung an E_0 ist besser als an ψ_0 in folgendem Sinn:

Sei $\psi = \psi_0 + \lambda \varphi$ mit $\lambda \rightarrow 0$ für exakte Lös.
 Näh. exakt

$$\text{Dann } \bar{E} = E_0 + \lambda^2 A + \dots$$

Näh. exakt



Näherung für angeregte Zustände:

E_0, ψ_0 sei (näherungsweise) bekannt.

\rightarrow Testfkt. ψ mit $\langle \psi | \psi_0 \rangle = 0$

Variiere ψ bis $\bar{E} = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ minimal

$$\Rightarrow E_1 \approx \bar{E}$$

$$\psi_1 \approx \psi$$

Beweis : $\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum \langle \psi | H | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} E_n \underbrace{\langle \psi | \psi_n \rangle}_{=0 \text{ für } n=0} \langle \psi_n | \psi \rangle$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} E_n \langle \psi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle$$

$\geq E_1$

$$\geq E_1 \langle \psi | \psi \rangle$$