

5. Bindungszustände v. Atomverbänden

- Moleküle + Festkörper als Bindungszustände v. Atomen aufgrund der Coulomb-WW (kovalent, ionisch: Austausch, direkt)
- komplizierteste Vielteilchenprobleme \rightarrow

Trennung v. Kern und Elektronendynamik: $\frac{m_e}{m_k} \sim 10^{-3} - 10^{-5}$

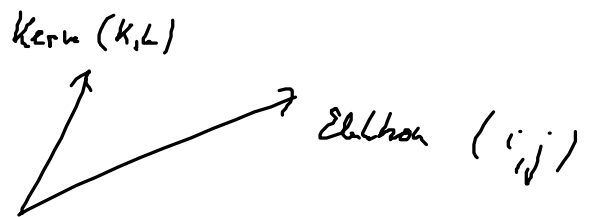
f. Näherungen:

Elektronendynamik (leicht) folgt der Kerndynamik (schwer).

Grundlage der Born-Oppenheimer Approximation

5.1. Born-Oppenheimer Approximation

1. Quantisierung, Hamiltonian



$$\underline{H} = T_{el} + V_{el-el} + T_k + V_{K-K} + W_{el-K}$$

kinet. Energie der Elektronen el-el WW kinet. Energie Kern Kern-Kern WW el-K

$$= \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_{el}} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} + \sum_k -\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} V_{kl} + \sum_{i,k} W_{i,k}$$

\nearrow
 $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-1}$

\nearrow
 $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} |\vec{R}_k - \vec{R}_l|^{-1}$

\nearrow
 $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} |\vec{R}_k - \vec{r}_i|^{-1}$

gesucht zunächst $H \psi = E \psi$ Eigenwertproblem

$$\psi(i, k) = \varphi(i, k) \chi(k)$$

\nearrow
 volle WF hängt
 ab v. Elektron und Kern

\uparrow
 elektronisch
 Well.fkt.
 mit lgs.
 Kernkoordinaten

\uparrow
 Kernwellenfunktion

Idee: $\varphi(i, k)$ hängt nur parametrisch v. Kern ab, soll im Verlauf der Reduz. angewendet werden

Auswahl Mittelw.

$$H = \underline{T_{el}} + \underline{V_{el-el}} + \underline{T_k} + \underline{V_{k-k}} + \underline{W_{el-k}}$$

$$\underline{H}(\varphi(i, k) \chi(k)) = \underline{(T_{el} + V_{el-el} + W_{el-k})}(\varphi \chi) + \underline{T_k}(\varphi \chi) + \underline{V_{k-k}}(\varphi \chi)$$

$$\underline{T_k}(\varphi \chi) = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 (\varphi \chi)$$

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

$$= - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \left[(\Delta_k \varphi) \chi + 2 \vec{\nabla}_k \varphi \cdot \vec{\nabla} \chi + (\Delta_k \chi) \varphi \right]$$

$\delta(\varphi, \chi)$

Korrektur f. Term T_{el}, V_{el-el}

wel $\frac{1}{m_k} \rightarrow$ "klein"

beibehalte
Kernfunktion

beibehalte

$$H_{el} \equiv T_{el} + V_{el-el}, \quad H \varphi \chi = E \varphi \chi \quad /: \chi$$

gleich. über χ teilen, umstellen:

$$\left(T_{el} + V_{el-el} + W_{el-k} \right) \varphi(i, k) = \left(E - \frac{(T_k + V_{k-k}) \chi}{\chi} \right) \varphi(i, k)$$

Hamiltonoperator v. Elektron
im Kernfeld $\equiv H_{el} + W_{el-k}$

elektronisch Energie E_{el}
wenn Kerne festgehalten werden

$$\downarrow$$

$$(i) \quad (H_{el} + W_{el-k}) \varphi_e(i, k) = E_{el}^e(k) \varphi(i, k)$$

Eigenwertproblem f. Elektron bei festgehaltenen Kernkonfigurationen $\{k\}$

↳ Konfiguration lösen, Vorrat anlegen

\bar{E}_{el} und φ hängen parametrisch von Kernkoordinat ab
 l ist Satz v. QZ f. feste $\{K\}$

$$(ii) \left(\bar{T}_k + V_{k-k} + \bar{E}_{el}^e(k) \right) \chi_m^e(k) = \bar{E}_m^e(k) \chi_m^e(k)$$

Eigenwertproblem f. Kern mit zusätzl. Potential $\bar{E}_{el}^e(k)$

kann f. vorgegebenes $\bar{E}_{el}^e(k)$ gelöst werden

u ist Satz v. QZ f. Kernbewegung

von l somit abhängig wegen \bar{E}_{el}^e

Interpretation d. Kerngleichung:

effektives Potential $V_{eff}^e = V_{k-k} + \bar{E}_{el}^e(k)$

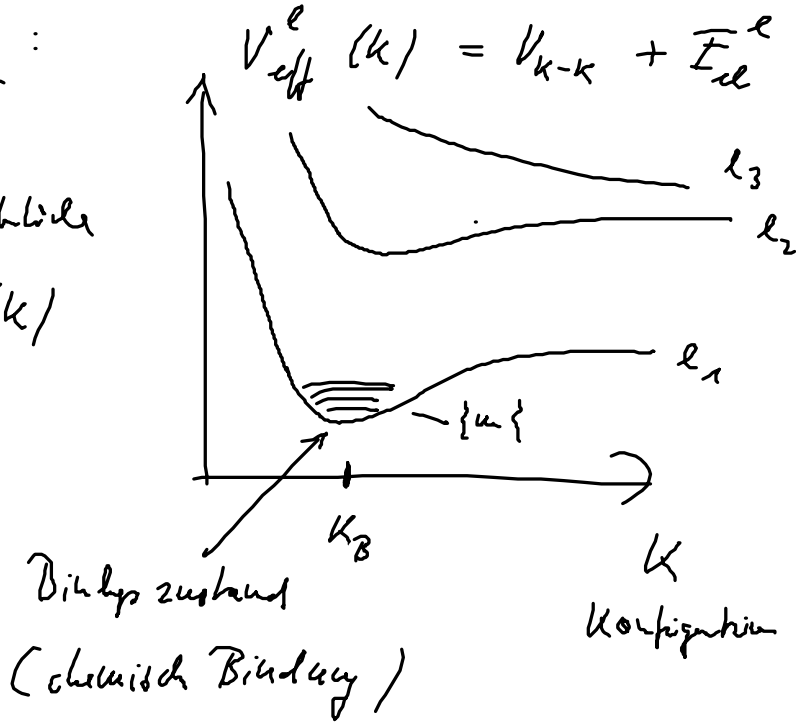
Vorgehen zur Lösung:

- lösen v. (i) f. mögl. Kernkonfigurationen und speichern
 l bestimmen
- lösen v. (ii) mit bekannt $\bar{E}_{el}^e(k)$
 u bestimmen
- $\{\bar{E}_m^e\}$ ansehen und Minimum suchen \rightarrow Grundzustand

- Praxis:

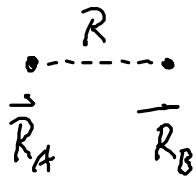
Aussehen des
effektiven Potentials

$$V_{\text{eff}}^l(k)$$



5.2. Beispiel: H⁽⁺⁾-Molekül

(i) ein oder 2 Elektronen im Potential zweier Kerne (\vec{R}_A, \vec{R}_B)



$$H = \underbrace{T_{el} + \cancel{V_{el}}}_{\text{weglassen}} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=A}^B \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_k|}$$

Konfiguration / Parameter ist R

$$\{k\} \hat{=} R$$

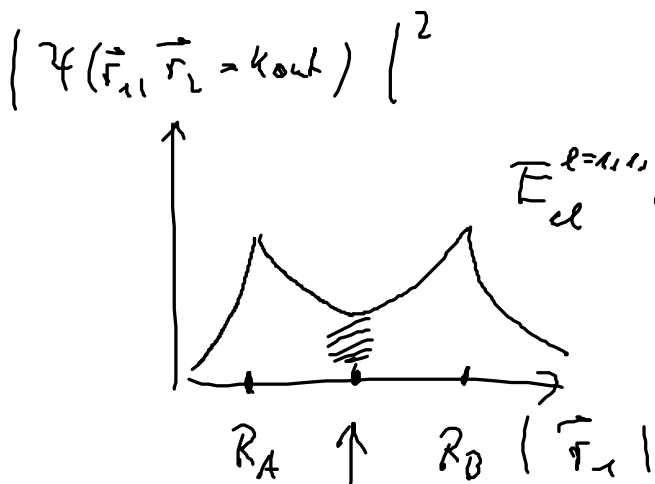


Siehe QM I

→ Wellenfkt. u. Energie d. Elektronen

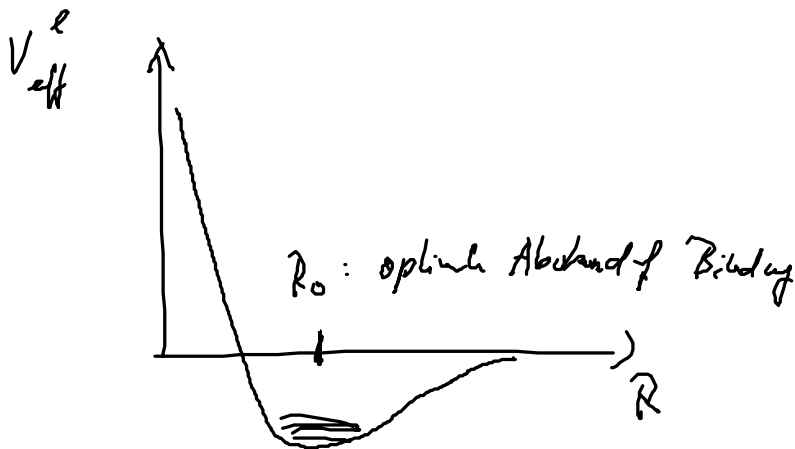
$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \chi_{\text{anti}} \left(\varphi_{1s}^A(\vec{r}_1) \varphi_{1s}^B(\vec{r}_2) + \varphi_{1s}^A(\vec{r}_2) \varphi_{1s}^B(\vec{r}_1) \right)$$

$$\rightarrow E_{el}^{l=1,2,3} \quad \text{Symm.}$$



chemisch Bindung
d. Elektron überlapp

(ii) effektive Potential zur Lösung d. Kerngleichung



$\vec{R}_A, \vec{R}_B \rightarrow$ Relativ und Schwerpunkt

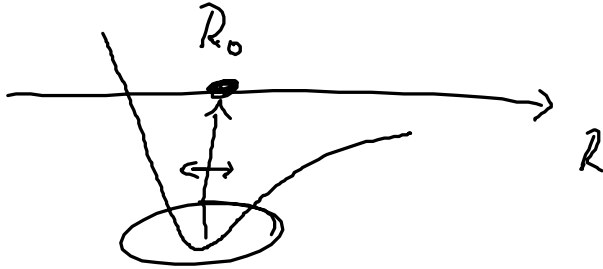
$$\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$$

Abseparation der Schwerpunktsbewegung $\vec{R}' = \frac{\vec{R}_A + \vec{R}_B}{2}$

↓ Gleichg. f. Relativbeweg:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{red}}} \Delta_{\vec{R}} + V_{\text{eff}}(R) \right) \chi_{lm}^{\text{rel}}(R) = E_{lm} \chi_{lm}^{\text{rel}}(R)$$

↓ Endzustand



↑ Klein Abw. v. R von der Ruhelage R_0

Zentral symmetrisch \rightarrow Drehimpuls $Q \neq 0$ ist gute $Q \neq 0$

(Abseparation v. ϑ, φ)

Drehimpuls $Q \neq 0$ nicht erlaubt!

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{red}}} \left(\frac{d^2}{dR^2} + \frac{Q}{R} \frac{d}{dR} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_{\text{red}} R^2} + V_{\text{eff}}(R) \right) \chi_{lm}$$

$$= E_{lm} \chi_{lm}$$

$$= 0 \text{ (Minimum)}$$

Entwickl. v. $V_{\text{eff}}(R) = V_{\text{eff}}(R_0) + \cancel{V'_{\text{eff}}(R_0)(R-R_0)}$

$$+ \frac{1}{2} V''_{\text{eff}}(R_0) (R-R_0)^2$$

lin. und $\chi_{lm} \rightarrow \frac{u_{lm}(R)}{R}$

$$\left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}}_{\text{harmonisch Oszillat.}} + \frac{1}{2} V_{\text{eff}}''(R_0) (R-R_0)^2 + \underbrace{\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R_0^2}}_{\text{Rotator}} \right) \psi_{\text{me}} = E_{\text{me}} \psi_{\text{me}}$$

harmonisch Oszillat.

Rotator

$$E_{\text{me}} = V_{\text{eff}}(R_0) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R_0^2} + \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

↑
gef. d. V_{eff}''

5.3. Allgemeiner Zugang zu Kernschwingungen

$V_{\text{eff}}(\vec{R}_k = \vec{R}_k^0 + \delta \vec{R}_k)$ entwick. f. klein. Abw. $\delta \vec{R}_k$
 um Kernosk. lib. u. best. klammern
 ↑
 Ruhelage mit chemische Bindg. kleine Ändg.

$$\vec{R}_k^0 = (q_i^0(k))$$

↑
kernsch. Koordinate

$$\delta \vec{R}_k = (\delta q_i(k))$$

$$V_{\text{eff}}(q_i) = \underbrace{V_{\text{eff}}(q_i^0)} + \cancel{\sum_i \frac{\partial V_{\text{eff}}}{\partial q_i} \bigg|_{q_i^0}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ij \\ kk'}} \frac{\partial^2 V_{\text{eff}}}{\partial q_i \partial q_j} \bigg|_{q_i^0} \delta q_i \delta q_j$$

Konstante

Minimum

quadratische Form

$$= \frac{1}{2} \sum_{ij} v_{ij}^{kk'} \delta q_i(k) \delta q_j(k')$$

Lagrange funktion aufschreiben f. δq_i 's

$$L = \sum_{i,k} \frac{m(k)}{2} \dot{\delta q}_i(k)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ii' \\ kk'}} v_{ii'}^{kk'} \delta q_i(k) \delta q_{i'}(k')$$

diagonalisieren:

$$\sqrt{m(k)} \delta q_i(k) = x_i(k) = \sum_{\alpha} y_{\alpha} e^{i\omega_{\alpha} t} A_i^k(\omega_{\alpha})$$

\uparrow neue Koordinate \quad \uparrow wird zerlegt und Normalmoden

Normalmod aus $\omega\omega$ -Matrix

$$\omega_{\alpha}^2 A_i^k(\omega_{\alpha}) = \sum_{j \in Q} v_{ij}^{kQ} A_j^Q(\omega_{\alpha})$$

Eigenwert = Schwingfrequenz

y_{α} : Koeffizienten

$i-k$ Komplex
 zu Eigenvektor \vec{A}
 zu Eigenwert ω_{α}

die neue Koordinate y_{α} erfüllen

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left(\dot{y}_{\alpha}^2 - \omega_{\alpha}^2 y_{\alpha}^2 \right)$$

harmonische Gleichung: $\ddot{y}_\alpha = -\omega_\alpha^2 y_\alpha$

Satz v. unabh. Oszillationen die
die Kreisbewegungen beschreiben.