

5. Bindungszustände v. Atomverbänden

- Moleküle + Festkörper als Bindungszustand v. Atomen aufgrund der Coulomb-WW (kovalent, ionisch: Austausch, direkt)
- kompliziert Vielteilchenproblem \rightarrow

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

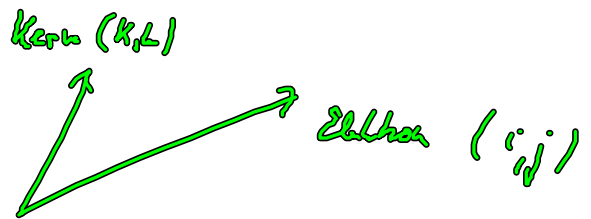
f. Näherungen:

Elektronendynamik (leicht) folgt der Kerndynamik (schwer).

Grundlage der Born-Oppenheimer Approximation

5.1. Born - Oppenheimer Approximation

1. Quantisierung, Hamiltonian



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

bind. Energie der Elektronen el-el WW bind. Energie Kern Kern-Kern WW el-k

$$= \sum_i -\frac{\xi^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} + \sum_k -\frac{\xi^2 \Delta_k}{2m_k} + \frac{1}{2} \sum_{kL} V_{kL} + \sum_{i,k} W_{i,k}$$

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

gesucht: wie sieht $H \psi = E \psi$ Eigenwertproblem

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

\nearrow
 volle WF hängt ab v. Elektron und Kern

\uparrow \uparrow
 elektronisch Kernwellenfunktion
 Gel. fkt. mit G.S.
 Kernkoordinaten

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

Auswahl Ansatz:

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

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

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

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

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

$\delta(\varphi, \chi)$

Korrektur f. Term $T_{el}, V_{el-el} \dots$

wel $\frac{1}{m_k} \rightarrow \text{„klein“}$

kinet. Energie der
Kern f. l. h. a.

beibehalten

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

geg. das das χ total, unversch.

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

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

elektron. Energie E_{el}
wenn keine festgebundene Wode

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

Eigenwertprobe f. Elektron bei festgebundenen Kern bei f. g. und a. $\{k\}$

↳ Konfiguration löst, Vorrat auslag

E_{el} und φ können parametrisiert im Kernkoordinat als
L ist Satz u. QZ f. Setz $\{K\}$

$$(ii) \left(T_k + V_{k-k} + E_{el}^e(k) \right) \chi_m^e(k) = E_m^e(k) \chi_m^e(k)$$

Eigenwertproblem f. Kern mit zusätzlichen Potential $E_{el}^e(k)$

kann f. vorgegebenes $E_{el}^e(k)$ gelöst werden

u ist Satz u. QZ f. Kernbewegung

von L somit abhängig wegen E_{el}^e

Interpretation d. Kerngleichung:

$$\text{effektives Potential } V_{eff}^e = V_{k-k} + E_{el}^e(k)$$

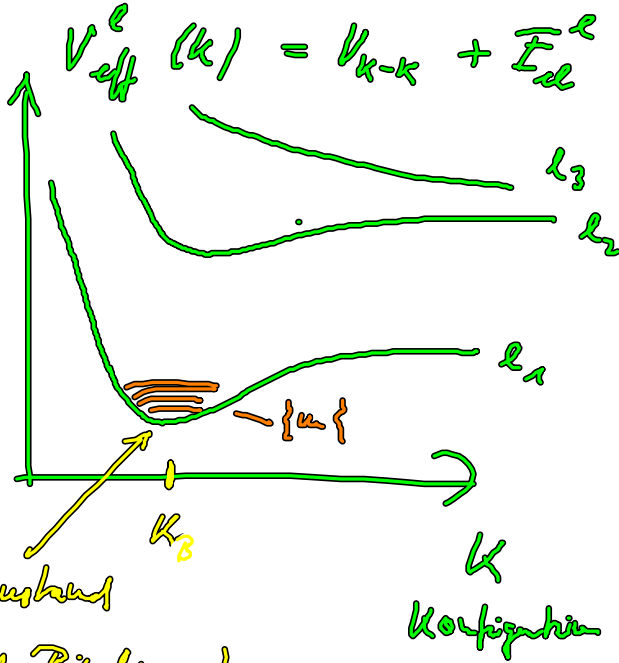
Vorgehen zur Lösung:

- lösen u. (i) f. mögl. Kernkonfigurationen und speichern
L berechnen
- lösen u. (ii) mit bekanntem $E_{el}^e(k)$
u bestimmen
- $\{E_m^e\}$ auswerten und Minimum suchen \rightarrow Grundzustand

- Paraxial:

aus den
effektiven Potentialen

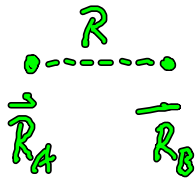
$$V_{\text{eff}}^e(k)$$



Dipolzustand
(ohne Bindung)

5.2. Beispiel: H-Atom

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

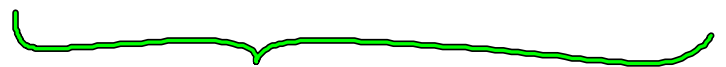


Konfiguration / Parameter ist R

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

$$H = \overline{T}_{el} + \cancel{V_{nuc}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=A,B} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_k|}$$

Weglassen

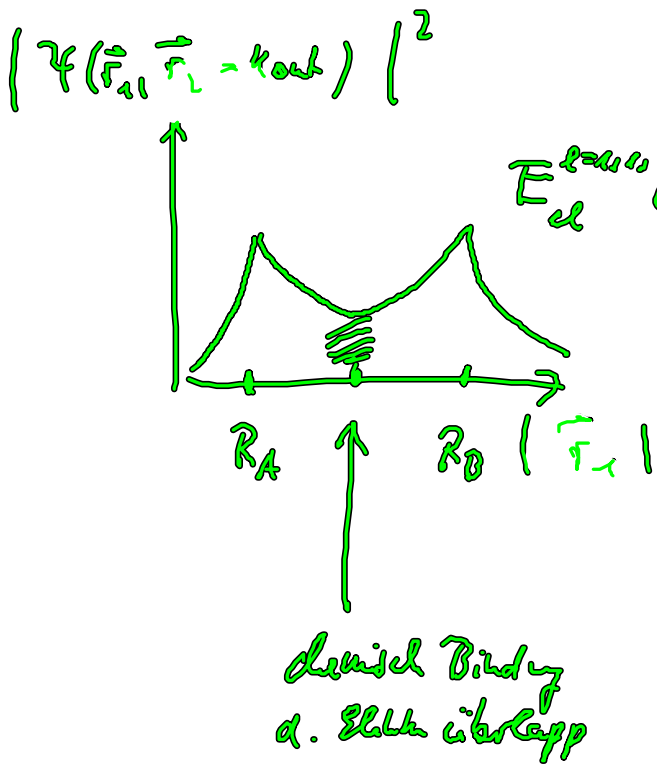


Siehe QM I

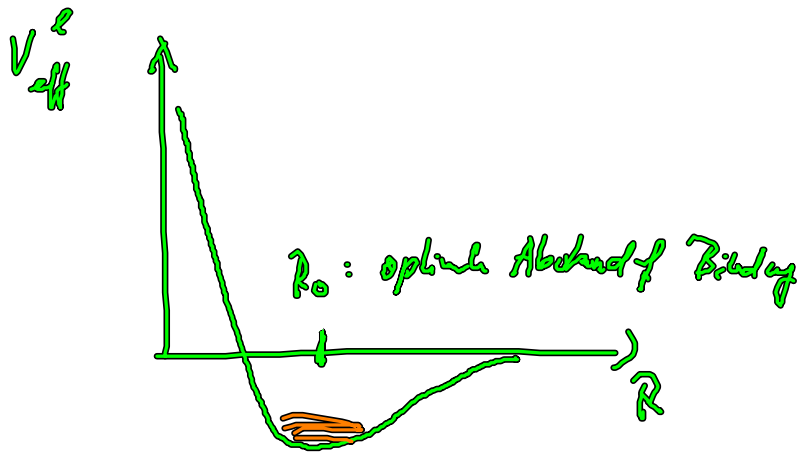
→ Wellenf. u. Energie d. Elektronen

$$\rightarrow \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \chi_{\text{anti.}} (\varphi_{1s}^+(\vec{r}_1) \varphi_{1s}^-(\vec{r}_2) + \varphi_{1s}^-(\vec{r}_1) \varphi_{1s}^+(\vec{r}_2))$$

$$\rightarrow E_{el}^{l=0,0} \quad \text{Sym.}$$



(ii) effektive Potential zur Lösung d. Kerngleichung



$\vec{r}_A, \vec{r}_B \rightarrow$ Relativs und Schwerpunkt

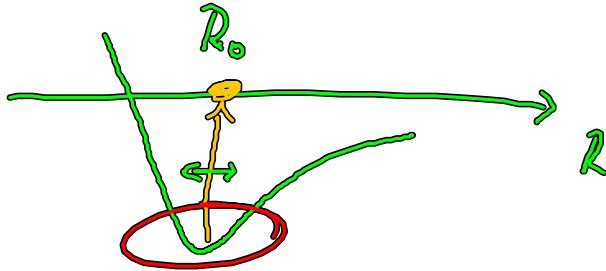
$$\vec{R} = \vec{r}_A - \vec{r}_B$$

Abseparation des Schwerpunktsbeweg. $\vec{R}' = \frac{\vec{r}_A + \vec{r}_B}{2}$

↓ Gleichg. f. Rotationsbeweg:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{red}}} \Delta_{\vec{R}} + V_{\text{eff}}(R) \right) \chi_n(R) = E_n \chi_n(R)$$

↙ Endzustand



↖ klein Abrundg. v. R nach
Ruhlage R_0

Zerlegung in \rightarrow Drehimpuls Q^2 ist gut Q^2
(Abseparation v. $\mathcal{D}_1 \psi$)

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

↙ Drehimpuls Q^2 nicht relevant!

$$= E_n \chi_n$$

= 0 (Minimum)

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

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

$$\text{linear und } \chi_n \rightarrow \frac{u_n(R)}{R}$$

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

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

↑
gepul. d. V_{eff}''

5.3. Allgemeiner Zugang zu Kesseldringlage

$V_{\text{eff}}(\vec{R}_k = \vec{R}_k^0 + \delta \vec{R}_k)$ erhebt f. Klein Ableitung $\delta \vec{R}_k$
 um Kernoszill. zu bestimmen

↑
Ruhelage mit
classisch Bildg.

↑
Klein Andy.

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

↑
klassisch Koordinate

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

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

Konstante

Minimum

quadratische Form

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

Lagrange fkt. abhängig 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 Koordinaten
 \leftarrow wird erfüllt und Normalmoden

Normalmod aus WW-Matrix

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

Eigenwert = Schwingfrequenz

y_{α} : Koeffizienten

$i-k$ Kopplung
 zu Eigenwert ω_{α}
 zu Eigenwert ω_{α}

die neue Koordinaten y_{α} erfüllen

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (y_{\alpha}^2 - \omega_{\alpha} y_{\alpha}^2)$$

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

Satz v. unabh. Oszillationen die
die Kernschwingungen beschreiben.