

Das H_2^+ -MolekÜlion

Näherungen für das elektronische Problem und Kernbewegungen

Michael Evelt

Seminar zur Theorie der Atome, Kerne und kondensierten Materie

7. Dezember 2011

Schrödinger-Gleichung des H_2^+ -Moleküliions

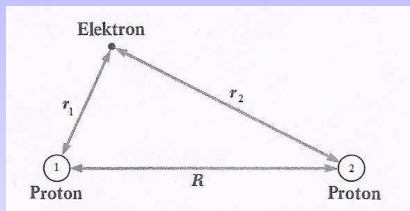


Abbildung: Arthur Beiser; Atome, Moleküle, Festkörper; Vieweg, Braunschweig 1983

$$\left(-\Delta_{K/E} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{2}{R} \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_s, \vec{R}) = \tilde{E} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_s, \vec{R})$$

mit $\vec{R} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$

Schrödinger-Gleichung des H_2^+ -Moleküliions

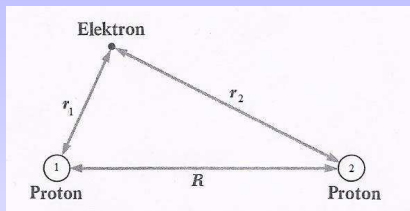


Abbildung: Arthur Beiser; Atome, Moleküle, Festkörper; Vieweg, Braunschweig 1983

$$\left(-\Delta_{K/E} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{2}{R} \right) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) \tilde{\Phi}(\vec{R}_s, \vec{R}) = \tilde{E} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) \tilde{\Phi}(\vec{R}_s, \vec{R})$$

mit $\vec{R} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$

Schrödinger-Gleichung des H_2^+ -Moleküliions

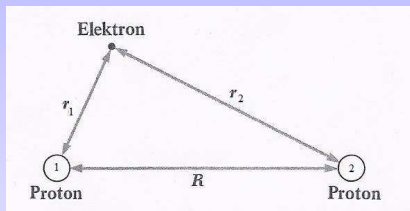


Abbildung: Arthur Beiser; Atome, Moleküle, Festkörper; Vieweg, Braunschweig 1983

$$\left(-\Delta - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{2}{R}\right)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, R)$$

mit $\vec{R} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$

LCAO-Näherung

- Orbital $\hat{=}$ Elektronenwellenfkt. ψ_{n,l,m_l}

LCAO-Näherung

- Orbital $\hat{=}$ Elektronenwellenfkt. ψ_{n,l,m_l}
- LCAO: Linear combination of atomic orbitals

LCAO-Näherung

- Orbital $\hat{=}$ Elektronenwellenfkt. ψ_{n,l,m_l}
- LCAO: Linear combination of atomic orbitals
- Variationsprinzip mit Atomorbitalen als Testfunktionen
Überlagerung unmodifizierter Atomorbitale: Näherung des Molekülorbitals

LCAO-Näherung

Anwendung auf das H_2^+ -Molekülion

$$|\psi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle$$

- Grundzustandswellenfunktionen φ_1 und φ_2 um Proton 1 und 2

$$\varphi_1 = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-\frac{r_1}{a_0}} \quad \text{und} \quad \varphi_2 = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-\frac{r_2}{a_0}}$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Grundzustandsenergie

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Grundzustandsenergie

$$\begin{aligned}\hat{H}|\psi\rangle &= E|\psi\rangle \\ \langle\varphi_i|\hat{H}|\psi\rangle &= E\langle\varphi_i|\psi\rangle \\ \Rightarrow \sum_{j=1}^2 c_j \langle\varphi_i|\hat{H}|\varphi_j\rangle &= E \sum_{j=1}^2 c_j \langle\varphi_i|\varphi_j\rangle\end{aligned}$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Grundzustandsenergie

$$\Rightarrow \sum_{j=1}^2 c_j \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle = E \sum_{j=1}^2 c_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

mit $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$ und $H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle$

LCAO-Näherung

Berechnung der Grundzustandsenergie

$$\Rightarrow \sum_{j=1}^2 c_j \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle = E \sum_{j=1}^2 c_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

$$\text{mit } S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \text{ und } H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle$$

$$(H_{11} - E \cdot S_{11})c_1 + (H_{12} - E \cdot S_{12})c_2 = 0$$

$$(H_{21} - E \cdot S_{21})c_1 + (H_{22} - E \cdot S_{22})c_2 = 0$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Grundzustandsenergie

mit $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$ und $H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle$

$$(H_{11} - E \cdot S_{11})c_1 + (H_{12} - E \cdot S_{12})c_2 = 0$$

$$(H_{21} - E \cdot S_{21})c_1 + (H_{22} - E \cdot S_{22})c_2 = 0$$

→ Matrix

LCAO-Näherung

Berechnung der Grundzustandsenergie

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E \cdot S_{11} & H_{12} - E \cdot S_{12} \\ H_{21} - E \cdot S_{21} & H_{22} - E \cdot S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Diagonalelemente

Es gilt

$$S_{11} = S_{22} = 1$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Diagonalelemente

Aus Symmetriegründen muss gelten:

$$H_{11} = H_{22}$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Diagonalelemente

$$H_{11} = \langle \varphi_1 | \left(-\Delta - \frac{2}{r_1} \right) | \varphi_1 \rangle - \langle \varphi_1 | \frac{2}{r_2} | \varphi_1 \rangle + \frac{2}{R} \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Diagonalelemente

$$H_{11} = \langle \varphi_1 | \left(-\Delta - \frac{2}{r_1} \right) | \varphi_1 \rangle - \underbrace{\langle \varphi_1 | \frac{2}{r_2} | \varphi_1 \rangle}_C + \frac{2}{R} \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle$$

$$H_{11} = -1 + \frac{2}{R} - C$$

LCAO-Näherung

Das Coulombintegral

$$C = \langle \varphi_1 | \frac{2}{r_2} | \varphi_1 \rangle = \int \frac{2}{r_2} (\varphi_1)^2 d^3r$$

LCAO-Näherung

Das Coulombintegral

$$C = \langle \varphi_1 | \frac{2}{r_2} | \varphi_1 \rangle = \int \frac{2}{r_2} (\varphi_1)^2 d^3r$$
$$C = E_R \frac{2a_0}{R} \left[1 - e^{-\frac{2R}{a_0}} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) \right]$$

- C wird als **Coulomb-Integral** bezeichnet
Wechselwirkungs-Energie (ohne Vorzeichen) der 1s-Verteilung um Proton 1 im Feld des Protons 2

LCAO-Näherung

Das Coulombintegral

$$C = \langle \varphi_1 | \frac{2}{r_2} | \varphi_1 \rangle = \int \frac{2}{r_2} (\varphi_1)^2 d^3r$$
$$C = E_R \frac{2a_0}{R} \left[1 - e^{-\frac{2R}{a_0}} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) \right]$$

- C wird als **Coulomb-Integral** bezeichnet

Wechselwirkungs-Energie (ohne Vorzeichen) der 1s-Verteilung um Proton 1 im Feld des Protons 2

⇒ kann als Absenkung der Protonenabstoßung betrachtet werden

LCAO-Näherung

Das Coulombintegral

- ABER

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - C > 0$$

LCAO-Näherung

Das Coulombintegral

- ABER

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - C > 0$$

⇒ Diagonalelemente reichen nicht aus um Bindung zu erklären

$$H_{11} = H_{22} = -1 + \frac{2}{R} - C$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Nichtdiagonalelemente

Aus Symmetriegründen muss gelten:

$$H_{12} = H_{21}$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Nichtdiagonalelemente

$$H_{12} = \langle \varphi_1 | \left(-\Delta - \frac{2}{r_2} \right) | \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_1 | \frac{2}{r_1} | \varphi_2 \rangle + \frac{2}{R} \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Nichtdiagonalelemente

$$H_{12} = \langle \varphi_1 | \left(-\Delta - \frac{2}{r_2} \right) | \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_1 | \frac{2}{r_1} | \varphi_2 \rangle + \frac{2}{R} \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$

$$H_{12} = -1 \cdot \underbrace{\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle}_{S_{12}} - \langle \varphi_1 | \frac{2}{r_1} | \varphi_2 \rangle + \frac{2}{R} \underbrace{\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle}_{S_{12}}$$

LCAO-Näherung

Das Überlappungsintegral

$$S_{12} = S_{21} := S$$

LCAO-Näherung

Das Überlappungsintegral

$$S_{12} = S_{21} := S$$

$$S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \int \varphi_1(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) d^3r$$

LCAO-Näherung

Das Überlappungsintegral

$$S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \int \varphi_1(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) d^3r$$

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

- S wird als **Überlappungsintegral** bezeichnet
Maß für die Überlappung der Orbitale

LCAO-Näherung

Das Überlappungsintegral

$$S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \int \varphi_1(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) d^3r$$

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

- S wird als **Überlappungsintegral** bezeichnet
Maß für die Überlappung der Orbitale
 $\Rightarrow 0 \leq S \leq 1$ mit $S = 1$ für $R = 0$ und $S = 0$ für $R = \infty$

LCAO-Näherung

Berechnung der Nichtdiagonalelemente

Aus Symmetriegründen muss gelten:

$$H_{12} = H_{21}$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Nichtdiagonalelemente

$$H_{12} = \langle \varphi_1 | \left(-\Delta - \frac{2}{r_2} \right) | \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_1 | \frac{2}{r_1} | \varphi_2 \rangle + \frac{2}{R} \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Nichtdiagonalelemente

$$H_{12} = \langle \varphi_1 | \left(-\Delta - \frac{2}{r_2} \right) | \varphi_2 \rangle - \underbrace{\langle \varphi_1 | \frac{2}{r_1} | \varphi_2 \rangle}_A + \frac{2}{R} \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$

$$H_{12} = -1 \cdot S + \frac{2}{R} S - A$$

LCAO-Näherung

Das Resonanzintegral

$$A = \langle \varphi_1 | \frac{2}{r_1} | \varphi_2 \rangle = \int \varphi_1 \frac{2}{r_1} \varphi_2 d^3 r$$

LCAO-Näherung

Das Resonanzintegral

$$A = \langle \varphi_1 | \frac{2}{r_1} | \varphi_2 \rangle = \int \varphi_1 \frac{2}{r_1} \varphi_2 d^3r$$

$$A = E_R \cdot 2e^{-\frac{R}{a_0}} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right)$$

LCAO-Näherung

Das Resonanzintegral

$$A = \langle \varphi_1 | \frac{2}{r_1} | \varphi_2 \rangle = \int \varphi_1 \frac{2}{r_1} \varphi_2 d^3 r$$

$$A = E_R \cdot 2e^{-\frac{R}{a_0}} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right)$$

- A wird als **Resonanzintegral** bezeichnet

LCAO-Näherung

Das Resonanzintegral

$$A = \langle \varphi_1 | \frac{2}{r_1} | \varphi_2 \rangle = \int \varphi_1 \frac{2}{r_1} \varphi_2 d^3 r$$

$$A = E_R \cdot 2e^{-\frac{R}{a_0}} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right)$$

- A wird als **Resonanzintegral** bezeichnet
rein quantenmechanische Erscheinung

LCAO-Näherung

Das Resonanzintegral

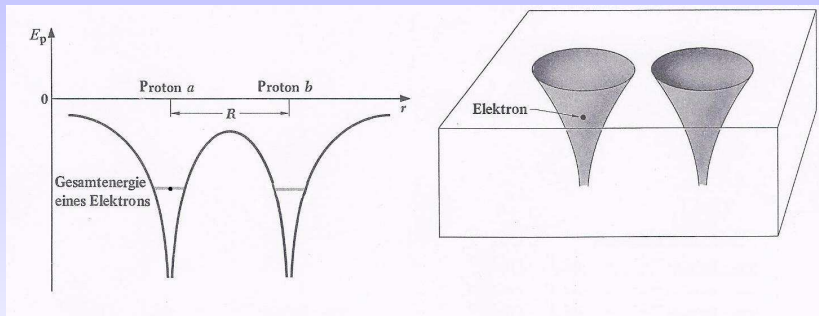


Abbildung: Arthur Beiser; Atome, Moleküle, Festkörper; Vieweg, Braunschweig 1983

LCAO-Näherung

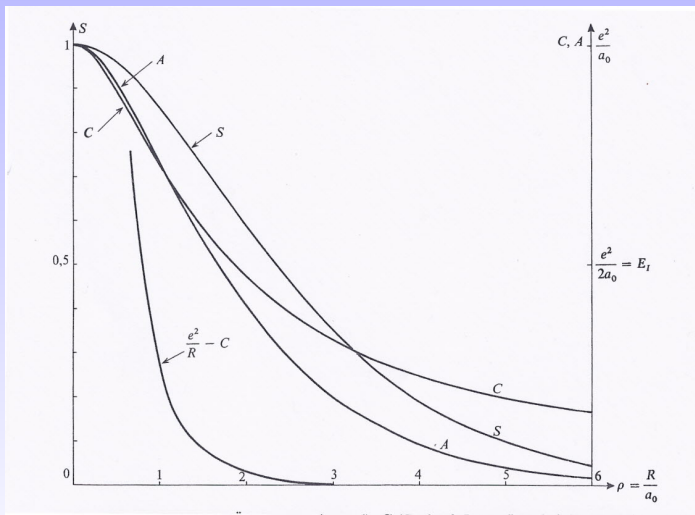


Abbildung: Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloe;
Quantenmechanik, Band 2 (3. Auflage); de Gruyter, Berlin 2008

LCAO-Näherung

Berechnung der Grundzustandsenergie

$$S_{11} = S_{22} = 1$$

$$S_{12} = S_{21} = S$$

$$H_{11} = H_{22} = -1 + \frac{2}{R} - C$$

$$H_{12} = H_{21} = \left(-1 + \frac{2}{R}\right) S - A$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Grundzustandsenergie

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E \cdot S_{11} & H_{12} - E \cdot S_{12} \\ H_{21} - E \cdot S_{21} & H_{22} - E \cdot S_{22} \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} -1 + \frac{2}{R} - C - E & (-1 + \frac{2}{R})S - A - E \cdot S \\ (-1 + \frac{2}{R})S - A - E \cdot S & -1 + \frac{2}{R} - C - E \end{vmatrix} = 0$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Grundzustandsenergie

$$\begin{vmatrix} -1 + \frac{2}{R} - C - E & (-1 + \frac{2}{R})S - A - E \cdot S \\ (-1 + \frac{2}{R})S - A - E \cdot S & -1 + \frac{2}{R} - C - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \left[-1 + \frac{2}{R} - C - E \right]^2 = \left[\left(-1 + \frac{2}{R} \right) S - A - E \cdot S \right]^2$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Grundzustandsenergie

$$\begin{vmatrix} -1 + \frac{2}{R} - C - E & (-1 + \frac{2}{R})S - A - E \cdot S \\ (-1 + \frac{2}{R})S - A - E \cdot S & -1 + \frac{2}{R} - C - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \left[-1 + \frac{2}{R} - C - E \right]^2 &= \left[\left(-1 + \frac{2}{R} \right) S - A - E \cdot S \right]^2 \\ \Rightarrow 1 - \frac{2}{R} + C + E &= \pm \left[\left(1 - \frac{2}{R} \right) S + A + E \cdot S \right] \end{aligned}$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Grundzustandsenergie

- Nichtdiagonalelemente tragen nur bei nennenswerter Orbitalüberschneidung bei
- ⇒ bei zu geringer Überlappung: keine Bindung

$$\Rightarrow 1 - \frac{2}{R} + C + E = \pm \left[\left(1 - \frac{2}{R} \right) S + A + E \cdot S \right]$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Grundzustandsenergie

- Nichtdiagonalelemente tragen nur bei nennenswerter Orbitalüberschneidung bei
- ⇒ bei zu geringer Überlappung: keine Bindung

$$\Rightarrow 1 - \frac{2}{R} + C + E = \pm \left[\left(1 - \frac{2}{R}\right) S + A + E \cdot S \right]$$
$$\Rightarrow E_{\pm} = \left(-1 + \frac{2}{R} \pm \frac{A \mp C}{1 \mp S} \right)$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Grundzustandsenergie

- Es tritt ein **bindender**(-) und ein **antibindender Zustand**(+) auf

$$E_{\pm} = -E_R + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \pm E_R \cdot \frac{2e^{-\frac{R}{a_0}} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right)}{1 \mp \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right) e^{-\frac{R}{a_0}}}$$

$$\mp E_R \frac{\frac{2a_0}{R} \left[1 - e^{-2R/a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right)\right]}{1 \mp \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right) e^{-\frac{R}{a_0}}}$$

LCAO-Näherung

Berechnung der Grundzustandsenergie

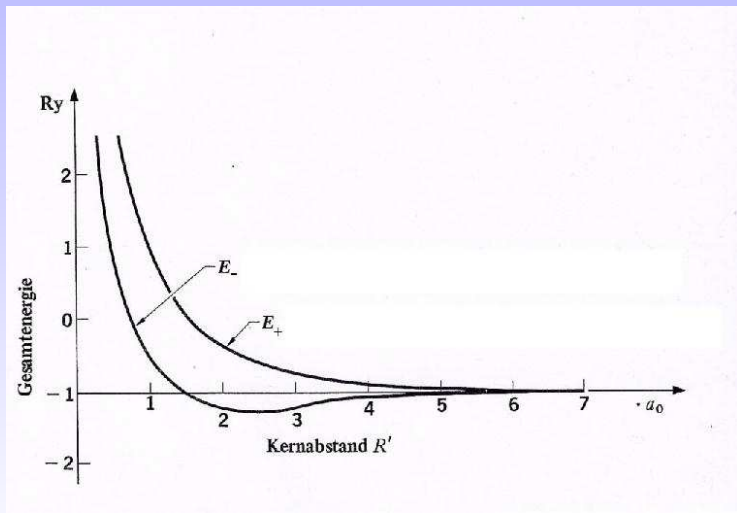


Abbildung: Arthur Beiser; Atome, Moleküle, Festkörper Vieweg, Braunschweig 1983

LCAO-Näherung

Das Molekülorbital

$$(H_{11} - E \cdot S_{11})c_1 + (H_{12} - E \cdot S_{12})c_2 = 0$$

$$(H_{21} - E \cdot S_{21})c_1 + (H_{22} - E \cdot S_{22})c_2 = 0$$

LCAO-Näherung

Das Molekülorbital

$$(H_{11} - E \cdot S_{11})c_1 + (H_{12} - E \cdot S_{12})c_2 = 0$$

$$(H_{21} - E \cdot S_{21})c_1 + (H_{22} - E \cdot S_{22})c_2 = 0$$

$$c_1 \pm c_2 = 0$$

LCAO-Näherung

Das Molekülorbital

$$c_1 \pm c_2 = 0$$

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle)$$

$$|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle)$$

LCAO-Näherung

Das Molekülorbital

$$c_1 \pm c_2 = 0$$

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle)$$

$$|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle)$$

- ψ_- beschreibt den bindenden Zustand
symmetrisch in Bezug in auf Austausch von $|\varphi_1\rangle$ und $|\varphi_2\rangle$

LCAO-Näherung

Das Molekülorbital

$$c_1 \pm c_2 = 0$$

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle)$$

$$|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle)$$

- ψ_- beschreibt den bindenden Zustand
symmetrisch in Bezug in auf Austausch von $|\varphi_1\rangle$ und $|\varphi_2\rangle$
- ψ_+ beschreibt den antibindenden Zustand
antisymmetrisch in Bezug in auf Austausch

LCAO-Näherung

Das Molekülorbital

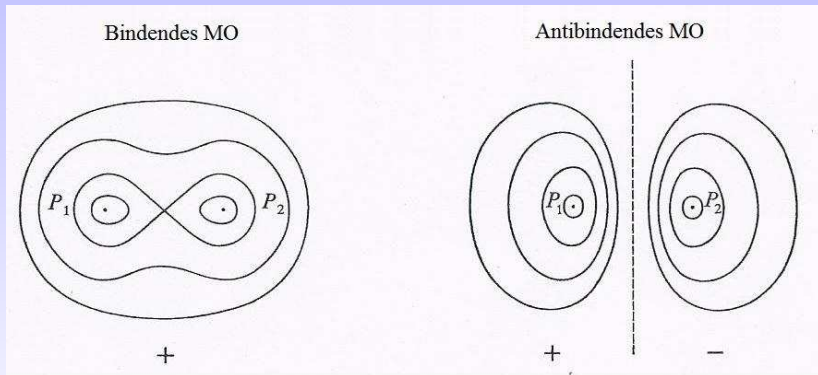


Abbildung: Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloe;
Quantenmechanik, Band 2 (3. Auflage); de Gruyter, Berlin 2008

LCAO-Näherung

Vergleich mit der exakten Lösung

Erwartungen

- $\lim_{R \rightarrow \infty} E_-(R) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = -E_R$

LCAO-Näherung

Vergleich mit der exakten Lösung

Erwartungen

- $\lim_{R \rightarrow \infty} E_-(R) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = -E_R$
- $\lim_{R \rightarrow 0} E_-(R) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = E_{He^+} = -Z^2 E_R = -4E_R$

LCAO-Näherung

Vergleich mit der exakten Lösung

Erwartungen

- $\lim_{R \rightarrow \infty} E_-(R) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = -E_R$
- $\lim_{R \rightarrow 0} E_-(R) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = E_{\text{He}^+} = -Z^2 E_R = -4E_R$

berechnetes Ergebnis

- $\lim_{R \rightarrow \infty} E_-(R) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = -E_R$
- $\lim_{R \rightarrow 0} E_-(R) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = -3E_R$

LCAO mit Scaling

$$|\psi\rangle = c_1|\varphi_1(Z)\rangle + c_2|\varphi_2(Z)\rangle$$

LCAO mit Scaling

$$|\psi\rangle = c_1|\varphi_1(Z)\rangle + c_2|\varphi_2(Z)\rangle$$

- Z ist dimensionslos und kann als Effektivladung die vom Elektron gesehen wird betrachtet werden

LCAO mit Scaling

$$|\psi\rangle = c_1|\varphi_1(Z)\rangle + c_2|\varphi_2(Z)\rangle$$

- Z ist dimensionslos und kann als Effektivladung die vom Elektron gesehen wird betrachtet werden
- $|\varphi_1(Z)\rangle$: 1s-Orbital mit Radius a_0/Z

LCAO mit Scaling

$$|\psi\rangle = c_1|\varphi_1(Z)\rangle + c_2|\varphi_2(Z)\rangle$$

- Z ist dimensionslos und kann als Effektivladung die vom Elektron gesehen wird betrachtet werden
- $|\varphi_1(Z)\rangle$: 1s-Orbital mit Radius a_0/Z
- für den Grundzustand gilt: $c_1 = c_2$

LCAO mit Scaling

$$|\psi\rangle = c_1|\varphi_1(Z)\rangle + c_2|\varphi_2(Z)\rangle$$

- Z ist dimensionslos und kann als Effektivladung die vom Elektron gesehen wird betrachtet werden
- $|\varphi_1(Z)\rangle$: 1s-Orbital mit Radius a_0/Z
- für den Grundzustand gilt: $c_1 = c_2$
- Z wird stets so gewählt, dass E_- für alle R minimal wird

LCAO mit Scaling

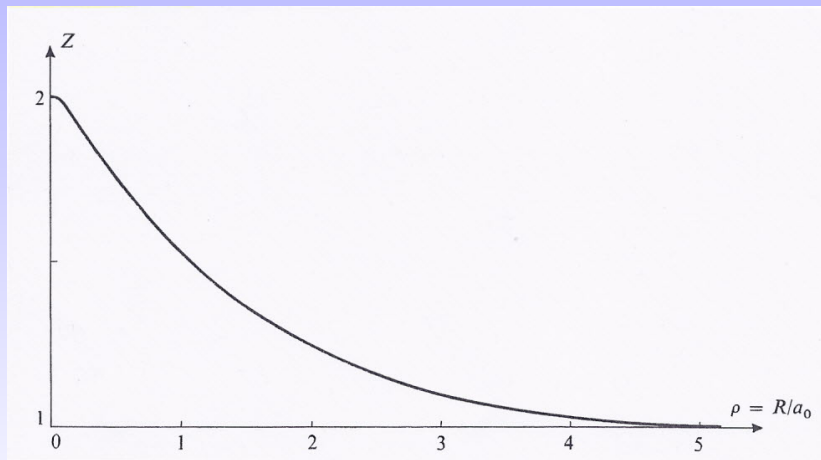


Abbildung: Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloe;
Quantenmechanik, Band 2 (3. Auflage); de Gruyter, Berlin 2008

Vergleich mit der exakten Lösung

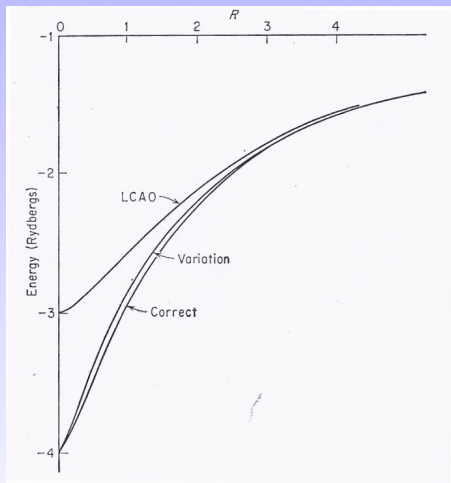


Abbildung: John C. Slater Quantum Theory of Molecules and Solids, Volume 1 (Electronic Structure of Molecules); McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1963

Vergleich mit der exakten Lösung

	Gleichgewichtsabstand der beiden Protonen (Lage des Minimums von ΔE_-)	Tiefe des Minimums von ΔE_-
Variationsmethode von Abschnitt 11.10.2 (1s-Orbitale mit $Z = 1$)	$2.50 a_0$	1.76 eV
Variationsmethode von Abschnitt 11.10.3, erster Teil (1s-Orbitale mit Variabler Z)	$2.00 a_0$	2.35 eV
Variationsmethode von Abschnitt 11.10.3, zweiter Teil (Hybridorbitale mit Variablen Z, Z' und σ)	$2.00 a_0$	2.73 eV
Exakte Werte	$2.00 a_0$	2.79 eV

Vergleich mit der exakten Lösung

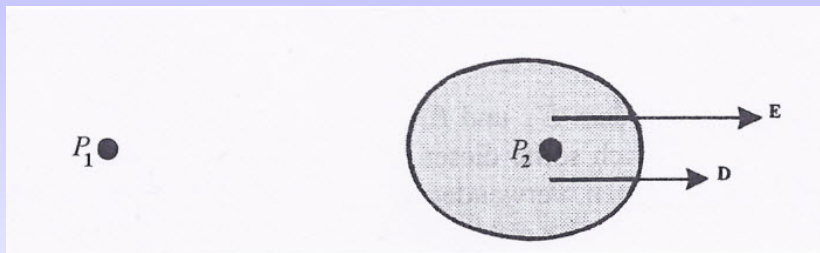


Abbildung: Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloe; Quantenmechanik, Band 2 (3. Auflage); de Gruyter, Berlin 2008

Die Born-Oppenheimer Näherung

1927: „Zur Quantentheorie der Molekeln“
Annalen der Physik

Die Born-Oppenheimer Näherung

$$\frac{m_p}{m_e} \approx 1836,15$$

Die Born-Oppenheimer Näherung

$$\frac{m_p}{m_e} \approx 1836,15$$

⇒ Protonengeschwindigkeit sehr viel geringer als Elektronengeschwindigkeit

Die Born-Oppenheimer Näherung

$$\frac{m_p}{m_e} \approx 1836,15$$

- ⇒ Protonengeschwindigkeit sehr viel geringer als Elektronengeschwindigkeit
- ⇒ Elektronenverteilung bleibt trotz Änderung des Protonenabstands immer im Grundzustand
 - Elektronen folgen der Kernbewegung adiabatisch

Die Born-Oppenheimer Näherung

$$\frac{m_p}{m_e} \approx 1836,15$$

- ⇒ Protonengeschwindigkeit sehr viel geringer als Elektronengeschwindigkeit
- ⇒ Elektronenverteilung bleibt trotz Änderung des Protonenabstands immer im Grundzustand
→ Elektronen folgen der Kernbewegung adiabatisch
- ⇒ Protonenbewegung kann für elektronisches Problem vernachlässigt werden

Die Born-Oppenheimer Näherung

$$\left(-\Delta_{K/E} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{2}{R}\right)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_s, \vec{R}) = \tilde{E}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_s, \vec{R})$$

Die Born-Oppenheimer Näherung

$$\left(-\Delta_{K/E} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{2}{R}\right)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_s, \vec{R}) = \tilde{E}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_s, \vec{R})$$
$$\tilde{E} = E_P + E(R)$$

$E(R)$: Grundzustandsenergie des elektronischen Problems

E_P : Protonenergie

Die Born-Oppenheimer Näherung

$$(-\Delta_{K'} - E(R)) \tilde{\Phi}(\vec{R}_s, \vec{R}) = E_P \tilde{\Phi}(\vec{R}_s, \vec{R})$$

und

$$\left(-\Delta - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{2}{R}\right) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R)$$

Kerntranslationsbewegung

$$\tilde{\Phi}(\vec{R}_s, \vec{R}) = \chi(\vec{R}_s)\Phi(\vec{R})$$

Kerntranslationsbewegung

$$\tilde{\Phi}(\vec{R}_s, \vec{R}) = \chi(\vec{R}_s)\Phi(\vec{R})$$

Schwerpunkt bewegt sich wie ein freies Teilchen

$$\chi(\vec{R}_s) \Rightarrow E_s = \frac{\hbar^2 \vec{k}_s^2}{2m_r}$$

Kerntranslationsbewegung

$$\tilde{\Phi}(\vec{R}_s, \vec{R}) = \chi(\vec{R}_s)\Phi(\vec{R})$$

Schwerpunkt bewegt sich wie ein freies Teilchen

$$\chi(\vec{R}_s) \Rightarrow E_s = \frac{\hbar^2 \vec{k}_s^2}{2m_r}$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_s, \vec{R}) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R)\chi(\vec{R}_s)\Phi(\vec{R})$$

Rotations- und Vibrationsspektrum

- Kerne können schwingen
⇒ Änderungen von R

Rotations- und Vibrationsspektrum

- Kerne können schwingen
- ⇒ Änderungen von R
- und rotieren
- ⇒ Änderungen der Polarwinkel φ und ϑ

Rotations- und Vibrationspektrum

- Kerne können schwingen
- ⇒ Änderungen von R
- und rotieren
- ⇒ Änderungen der Polarwinkel φ und ϑ
- Kernschwingungen verändern das Trägheitsmoment

Rotations- und Vibrationsspektrum

- Kerne können schwingen
- ⇒ Änderungen von R
- und rotieren
- ⇒ Änderungen der Polarwinkel φ und ϑ
- Kernschwingungen verändern das Trägheitsmoment
- ⇒ Kopplung von Schwingungen und Rotationen für kleine Schwingungsauslenkungen zu vernachlässigen

Rotations- und Vibrationsspektrum

- Kerne können schwingen
- ⇒ Änderungen von R
- und rotieren
- ⇒ Änderungen der Polarwinkel ϑ und φ
- Kernschwingungen verändern das Trägheitsmoment
- ⇒ Kopplung von Schwingungen und Rotationen für kleine Schwingungsauslenkungen zu vernachlässigen
- ⇒ Separationsansatz

$$\Phi(\vec{R}) = f(R)F(\vartheta, \varphi)$$

Rotations- und Vibrationsspektrum

- Kerne können schwingen
- ⇒ Änderungen von R
- und rotieren
- ⇒ Änderungen der Polarwinkel ϑ und φ
- Kernschwingungen verändern das Trägheitsmoment
- ⇒ Kopplung von Schwingungen und Rotationen für kleine Schwingungsauslenkungen zu vernachlässigen
- ⇒ Separationsansatz

$$\Phi(\vec{R}) = f(R)F(\vartheta, \varphi)$$

$$[-\Delta_K - E(R)]\Phi(\vec{R}) = E_P\Phi(\vec{R})$$



Rotations- und Vibrationspektrum

- Kerne können schwingen
- ⇒ Änderungen von R
- und rotieren
- ⇒ Änderungen der Polarwinkel ϑ und φ
- Kernschwingungen verändern das Trägheitsmoment
- ⇒ Kopplung von Schwingungen und Rotationen für kleine Schwingungsauslenkungen zu vernachlässigen
- ⇒ Separationsansatz

$$\Phi(\vec{R}) = f(R)F(\vartheta, \varphi)$$
$$[-\Delta_R - \Delta_L - E(R)] f(R)F(\vartheta, \varphi) = E_P f(R)F(\vartheta, \varphi)$$



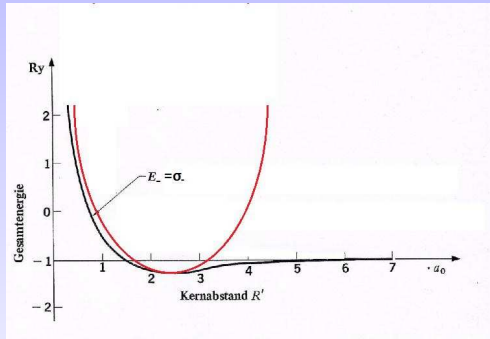
Vibrationen

$$\tilde{E} = E_P + E(R)$$

$E(R)$: Grundzustandsenergie des elektronischen Problems

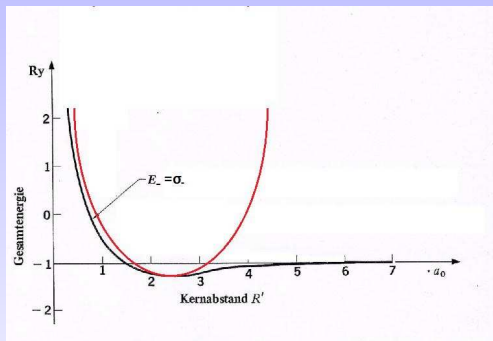
E_P : Protonenergie

Vibrationen



$$E(R) = E(R_0) + E'(R_0)(R - R_0) + \frac{1}{2}E''(R_0)(R - R_0)^2 + \dots$$

Vibrationen



$$E(R) = E(R_0) + \underbrace{E'(R_0)(R - R_0)}_{\text{Ableitung am Minimum} = 0} + \frac{1}{2} \underbrace{E''(R_0)}_k (R - R_0)^2 + \dots$$



Vibrationen

$$E(R) = E(R_0) + \frac{1}{2} \underbrace{\left. \frac{d^2 E(R)}{dR^2} \right|_{R=R_0}}_k (R - R_0)^2$$

$$E(R) = E(R_0) + \frac{1}{2} \underbrace{\left. \frac{d^2 E(R)}{dR^2} \right|_{R=R_0}}_k (R - R_0)^2$$

- Potential des harmonischen Oszillators

Vibrationen

$$E(R) = E(R_0) + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{d^2 E(R)}{dR^2} \Big|_{R=R_0}}_k (R - R_0)^2$$

- Potential des harmonischen Oszillators

⇒ $k = m_r \omega^2$; m_r : reduzierte Kernmasse mit $m_r = m_p/2$

$$E(R) = E(R_0) + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{d^2 E(R)}{dR^2} \Big|_{R=R_0}}_k (R - R_0)^2$$

- Potential des harmonischen Oszillators

⇒ $k = m_r \omega^2$; m_r : reduzierte Kernmasse mit $m_r = m_p/2$

⇒ $E_\nu = \hbar \omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - E(R_0)$ mit $\nu \in \mathbb{N}$

$$E(R) = E(R_0) + \underbrace{\frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E(R)}{dR^2} \right|_{R=R_0}}_k (R - R_0)^2$$

- Potential des harmonischen Oszillators

⇒ $k = m_r \omega^2$; m_r : reduzierte Kernmasse mit $m_r = m_p/2$

⇒ $E_\nu = \hbar \omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - E(R_0)$ mit $\nu \in \mathbb{N}$

und $f_\nu(R) = \frac{1}{\sqrt{2^\nu \nu!}} \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{4}} H_\nu \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} R \right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} R^2}$

Vibrationen

Größenordnung der Vibrationsfrequenzen

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_r}}$$

Vibrationen

Größenordnung der Vibrationsfrequenzen

$$\begin{aligned}\omega &= \sqrt{\frac{k}{m_r}} \\ &= \sqrt{\frac{E''(R_0)}{m_r}}\end{aligned}$$

Vibrationen

Größenordnung der Vibrationsfrequenzen

$$\omega = \sqrt{\frac{E''(R_0)}{m_r}}$$
$$\nu_{XY} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E''(R_0)}{m_r}}$$

Vibrationen

Größenordnung der Vibrationsfrequenzen

$$\nu_{XY} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E''(R_0)}{m_r}}$$

- Vibrationsfrequenzen werden im Kehrwert der energetisch äquivalenten Wellenlänge angegeben

Vibrationen

Größenordnung der Vibrationsfrequenzen

$$\nu_{XY} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E''(R_0)}{m_r}}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 3 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$$

$$\nu_{\text{H}_2} \approx 4401 \text{ cm}^{-1}$$

Vibrationen

Größenordnung der Vibrationsfrequenzen

$$\nu_{XY} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E''(R_0)}{m_r}}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 3 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$$

$$\nu_{\text{H}_2} \approx 4401 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{D}_2} \approx 3112 \text{ cm}^{-1}$$

Vibrationen

Größenordnung der Vibrationsfrequenzen

- allgemein für zweiatomige Moleküle: einige 10 bis einigen 1000 cm^{-1}

Rotationen

Hamiltonoperator und Energiespektrum

$$\hat{H}_{\text{rot}} = -\Delta_L = \frac{\vec{L}^2}{2m_r R_0^2}$$

Rotationen

Hamiltonoperator und Energiespektrum

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{rot}} &= -\Delta_L = \frac{\vec{L}^2}{2m_r R_0^2} \\ &= \frac{\vec{L}^2}{2m_r R_0^2}\end{aligned}$$

Rotationen

Hamiltonoperator und Energiespektrum

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{rot}} &= -\Delta_L = \frac{\vec{L}^2}{2m_r R_0^2} \\ &= \frac{\vec{L}^2}{2m_r R_0^2} \\ \Rightarrow E_{\text{rot}} &= \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2m_r R_0^2}\end{aligned}$$

- mit $J \in \mathbb{N}$ und zusätzlicher Quantenzahl M : $-J \leq M \leq J$

Rotationen

Hamiltonoperator und Energiespektrum

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{rot}} &= -\Delta_L = \frac{\vec{L}^2}{2m_r R_0^2} \\ &= \frac{\vec{L}^2}{2m_r R_0^2} \\ \Rightarrow E_{\text{rot}} &= \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2m_r R_0^2}\end{aligned}$$

- mit $J \in \mathbb{N}$ und zusätzlicher Quantenzahl M : $-J \leq M \leq J$
- Energiezustände für $J \neq 0$ $(2J + 1)$ -fach entartet

Gesamtenergie der Kernbewegungen

$$E_P = \frac{\hbar^2 \vec{k}_s^2}{2m_r} + \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - E(R_0) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2m_r R_0^2}$$

Zusammenfassung

- Das elektronische Problem ist exakt lösbar

Zusammenfassung

- Das elektronische Problem ist exakt lösbar
- LCAO mit Scaling: gute Ergebnisse für Energiewerte

Zusammenfassung

- Das elektronische Problem ist exakt lösbar
- LCAO mit Scaling: gute Ergebnisse für Energiewerte
- LCAO ohne Scaling: nur für qualitative Beschreibung und erste Approximationen sinnvoll
schon bei einfachen Systemen relativ starke Abweichungen

Zusammenfassung

- Das elektronische Problem ist exakt lösbar
- LCAO mit Scaling: gute Ergebnisse für Energiewerte
- LCAO ohne Scaling: nur für qualitative Beschreibung und erste Approximationen sinnvoll
schon bei einfachen Systemen relativ starke Abweichungen
- Born-Oppenheimer-Näherung: Kernbewegungen für elektronisches Problem vernachlässigbar

Zusammenfassung

- Das elektronische Problem ist exakt lösbar
- LCAO mit Scaling: gute Ergebnisse für Energiewerte
- LCAO ohne Scaling: nur für qualitative Beschreibung und erste Approximationen sinnvoll
schon bei einfachen Systemen relativ starke Abweichungen
- Born-Oppenheimer-Näherung: Kernbewegungen für elektronisches Problem vernachlässigbar
- Kernbewegungen zweiatomiger Moleküle für kleine Anregungsenergien:
harmonische Streckschwingungen und Rotationen um zwei Achsen separat berechenbar