

# Seminar zur Theorie der Atome, Kerne und kondensierten Materie

## Nützliche Theoreme und ihre Anwendung in der Molekülphysik

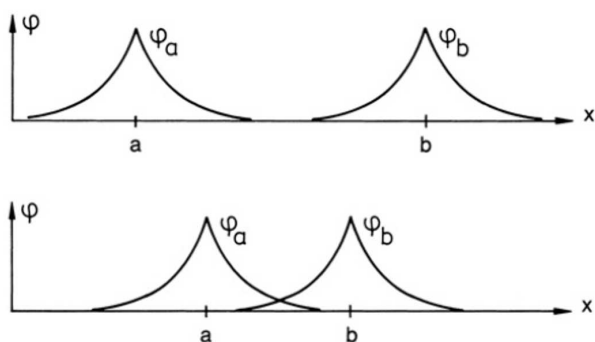
Lea Lüken

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Euler-Theorem</b>	<b>5</b>
2.1	Homogenität einer Funktion . . . . .	5
2.2	Beweis des Euler-Theorems . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Hellmann-Feynman-Theorem</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Virialtheorem für Moleküle</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>Chemische Bindung</b>	<b>10</b>

# 1 Einleitung

In einer chemische Bindung werden zwei oder mehr Atome aneinander gebunden. Physikalisch gesehen ist eine chemische Bindung eine Überlagerung von Wellenfunktionen. Im Falle des  $H_2^+$ -Moleküls hält ein Elektron die beiden Protonen zusammen. Die Überlagerung der Wellenfunktionen des Elektrons am einen und am anderen Proton führt zu einer konstruktiven Interferenz. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden Protonen wird erhöht und die Coulombabstoßung der beiden Kerne damit überwunden. Dieser Zustand wird bindender Zustand genannt. Die nachfolgende Graphik zeigt diese Überlappung der beiden Wellenfunktionen  $\phi_a$  und  $\phi_b$ .



**Abb. 4.5.** (Oben) Die Wellenfunktion  $\varphi_a$  des Elektrons, das sich im Feld des Kerns  $a$  bewegt, sowie die entsprechende Wellenfunktion  $\varphi_b$  des Elektrons in der Nähe des Kerns  $b$ . (Unten) Wird der Abstand zwischen den Kernen  $a$  und  $b$  verkleinert, so überschneiden sich, oder in der Fachsprache, überlappen die beiden Wellenfunktionen  $\varphi_a$  und  $\varphi_b$ .

Abbildung 1.1: Überlappung der Wellenfunktionen eines Elektrons im bindenden Zustand, Quelle: Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, S. 53

Auch eine negative Interferenz ist möglich. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den Kernen ist dann Null. Bei diesem antibindenden Zustand kann keine chemische Bindung zustande kommen. Im Folgenden wird nur der bindende Zustand, bei dem eine chemische Bindung möglich ist, von Interesse sein. Die Vereinigung der einzelnen Atome führt hier zu einer Absenkung der Energie. Es existiert ein Kernabstand  $R$  der beiden Kerne  $a$  und  $b$ , bei dem die Gesamtenergie des Systems minimal wird. Die nachfolgende Graphik zeigt die Gesamtenergie des  $H_2^+$ -Moleküls als Funktion des dimensionslosen Kernabstandes  $\rho = \frac{R}{a_0}$ .  $a_0$  ist an dieser Stelle der Bohrsche Radius.

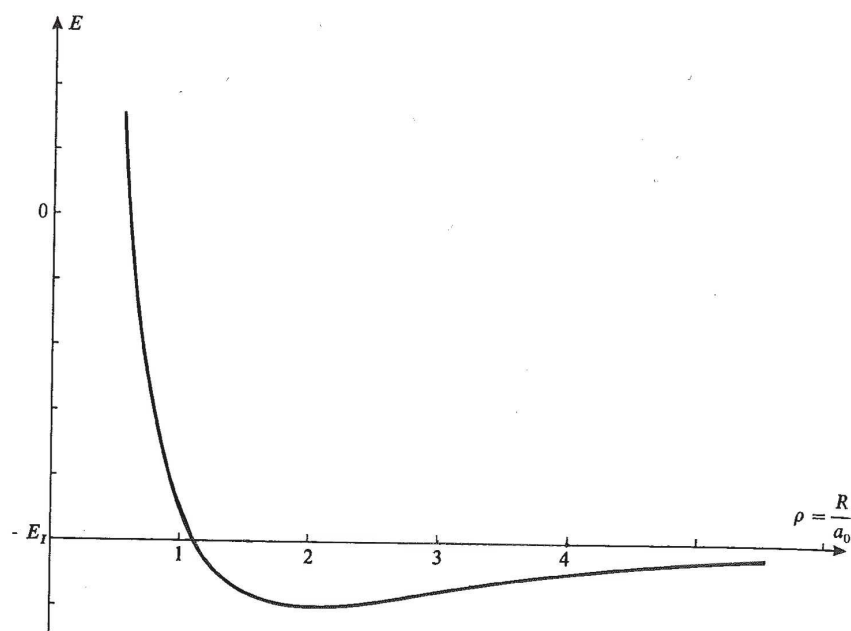


Abbildung 1.2: *Exakte Gesamtenergie des  $H_2^+$ -Moleküls, Quelle: C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloe, Quantenmechanik II, S. 349*

Das Minimum der Gesamtenergie liegt ungefähr bei 2. Wegen dieses Minimums ist die chemische Bindung des  $H_2^+$ -Moleküls stabil. Warum die Gesamtenergie absinkt, ist an dieser Stelle aber noch nicht gelöst. Sinkt die kinetische Energie des Elektrons oder die potentielle Energie des Systems? Die Beantwortung dieser Frage ist Gegenstand dieses Vortrags. Mit Hilfe des Virialtheorems kann die mittlere kinetische sowie die mittlere potentielle Energie in Abhängigkeit der Gesamtenergie berechnet werden. Das Virialtheorem wird im Folgenden, unter Verwendung des Hellmann-Feynman-Theorem und des Euler-Theorems, für Moleküle hergeleitet.

## 2 Euler-Theorem

### 2.1 Homogenität einer Funktion

Eine mathematische Funktion  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  heißt homogen vom Grad  $s$ , wenn sich durch Multiplikation aller Variablen  $x_1$  bis  $x_n$  mit dem Faktor  $\lambda$ , der Funktionswert um das  $\lambda^s$ -fache ändert:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^s f(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (2.1)$$

Das Potential bei Molekülen beruht auf der Coulombkraft und verhält sich damit proportional zu  $f(R) = \frac{1}{R}$ . Die Homogenität des Potentials kann über die oben stehende Definition leicht berechnet werden.

$$f(\lambda R) = \frac{1}{\lambda R} = \frac{\lambda^{-1}}{R} = \lambda^{-1} f(R) \quad (2.2)$$

Das Coulombpotential ist demnach homogen vom Grad  $s = -1$ .

### 2.2 Beweis des Euler-Theorems

Der Beweis des Euler-Theorems gelingt über die Definition der Homogenität einer Funktion. Hierfür wird diese nach  $\lambda$  abgeleitet.

Für die linke Seite ergibt sich damit:

$$\frac{\partial f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n)}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n)}{\partial (\lambda x_i)} \frac{\partial (\lambda x_i)}{\partial \lambda}. \quad (2.3)$$

Die rechte Seite nach  $\lambda$  abgeleitet liefert:

$$\frac{\partial (\lambda^s f(x_1, x_2, \dots, x_n))}{\partial \lambda} = s \cdot \lambda^{s-1} f(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (2.4)$$

Wird  $\lambda$  gleich 1 gesetzt, erhält man das Euler-Theorem.

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} = s f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.5)$$

#### **Bespiel:**

Sofern das Potential mit der Homogenität  $s = -1$  von zwei Variablen  $r$  und  $R$  abhängt, kann mit Hilfe des Euler-Theorems über das Potential folgende Aussage getroffen werden.

$$r \frac{\partial V(r, R)}{\partial r} + R \frac{\partial V(r, R)}{\partial R} = -V(r, R) \quad (2.6)$$

### 3 Hellmann-Feynman-Theorem

Um das  $H_2^+$ -Molekül exakt zu lösen, ist es notwendig die Born-Oppenheimer-Näherung zu verwenden. Die Bewegung des Elektrons erfolgt sehr viel schneller als die Bewegung der Protonen. Zudem ist ein Elektron um ein Vielfaches leichter als ein Proton. Die beiden Protonen werden daher als ruhend angesehen. Der Abstand  $R$  zwischen ihnen wird deshalb als Parameter aufgefasst.

Aus diesem Grund ist es erforderlich, die Energie  $E(\lambda)$  zu betrachten, wenn diese von einem Parameter abhängt und nach diesem abgeleitet wird. Die Energie ist der Erwartungswert des Hamiltonoperators  $\hat{H}$ .

$$E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle \quad (3.1)$$

Leitet man diesen Erwartungswert nach  $\lambda$  ab, so muss die Kettenregel beachtet werden.

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\{ \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi(\lambda) | \right\} \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle + \langle \Psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle + \langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) \left\{ \frac{d}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle \right\} \quad (3.2)$$

Da der Hamiltonoperator hermitesch ist, wirkt dieser sowohl auf den Bra- als auch auf den Ket-Vektor der Wellenfunktion.

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle \Psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle + E(\lambda) \underbrace{\left[ \left\{ \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi(\lambda) | \right\} | \Psi(\lambda) \rangle + \langle \Psi(\lambda) | \left\{ \frac{d}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle \right\} \right]}_{\frac{d}{d\lambda} \langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = 0} \quad (3.3)$$

Es ergibt sich schließlich das Hellmann-Feynman-Theorem.

$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle \Psi(\lambda)   \frac{d}{d\lambda} \hat{H}(\lambda)   \Psi(\lambda) \rangle \quad (3.4)$
--

## 4 Virialtheorem für Moleküle

Das Virialtheorem stellt einen Zusammenhang zwischen der mittleren kinetischen und der mittleren potentiellen Energie in Abhängigkeit der Gesamtenergie des Systems dar. Für atomaren Wasserstoff, bestehend aus nur einem Proton und einem Elektron, ist seine Form bekannt.

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle \quad (4.1)$$

Was passiert jedoch, wenn allgemein Moleküle betrachtet werden? Neben der Anziehung von Kern und Elektron kommen hier weitere Potentiale hinzu. Die einzelnen Kerne stoßen sich gegenseitig genau wie die Elektronen untereinander ab. Das Gesamtpotential hängt also von mehreren Potentialen ab:

- $V_{ee}$ : Abstoßung Elektron-Elektron
- $V_{ek}$ : Anziehung Elektron-Kern
- $V_{kk}$ : Abstoßung Kern-Kern

Es wird im weiteren Verlauf die folgende Notation benutzt.

$$\begin{aligned} \hat{\vec{r}} &= (\hat{r}_1, \hat{r}_2, \dots, \hat{r}_Q) : \text{Orte der } Q \text{ Elektronen} \\ \hat{\vec{p}} &= (\hat{p}_1, \hat{p}_2, \dots, \hat{p}_Q) : \text{Impulse der } Q \text{ Elektronen} \\ \vec{R} &= (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) : \text{Orte der } N \text{ Kerne} \end{aligned}$$

Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  eines Moleküls setzt sich weiterhin aus der kinetischen und der potentiellen Energie des Systems zusammen. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Bewegung der Kerne vernachlässigt, und der Abstand  $R$  zwischen den Kernen ist ein Parameter. Die kinetische Energie  $T_e$  ist somit die Summe der kinetischen Energien aller  $Q$  Elektronen. Das Gesamtpotential  $V(\hat{\vec{r}}, \vec{R})$  hängt sowohl vom Abstand der Kerne als auch vom Abstand der Elektronen untereinander ab.

$$\hat{H}(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}}, \vec{R}) = T_e(\hat{\vec{p}}) + V(\hat{\vec{r}}, \vec{R}) \quad (4.2)$$

$$T_e(\hat{\vec{p}}) = \sum_{i=1}^Q \frac{(\hat{p}_i)^2}{2m} \quad (4.3)$$

$$V(\hat{\vec{r}}, \vec{R}) = V_{ee}(\hat{\vec{r}}) + V_{ek}(\hat{\vec{r}}, \vec{R}) + V_{kk}(\vec{R}) \quad (4.4)$$

Die Abstoßung der Kerne untereinander bewirkt nur einer Verschiebung aller Energien, da  $V_{kk}(\vec{R})$  nur von einem Parameter abhängt. Es kann also ein neuer Hamiltonoperator  $\hat{H}^{(n)}$  aufgestellt werden, bei dem diese Energieverschiebung weggelassen wird.

$$\hat{H}^{(n)}(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}}, \vec{R}) = T_e(\hat{\vec{p}}) + V_{ee}(\hat{\vec{r}}) + V_{ek}(\hat{\vec{r}}, \vec{R}) = \hat{H} - V_{kk}(\vec{R}) \quad (4.5)$$

Der Erwartungswert des neuen Hamiltonoperators ist der Erwartungswert des alten Hamiltonoperators minus der Energieverschiebung  $V_{kk}$ :  $E^{(n)} = E - V_{kk}$ . Das Gesamtpotential im neuen Hamiltonoperator setzt sich nun nur noch aus der Abstoßung der Elektronen und der Anziehung

von den Elektronen und Kernen zusammen. Im Folgenden wird nur noch der neue Hamiltonoperator mit dem neuen Gesamtpotential verwendet.

Bei der Herleitung des Virialtheorems erweist es sich als nützlich, den Kommutator des Hamilton-

operators mit dem Operator  $\hat{A} = \sum_{i=1}^Q \hat{r}_i \hat{p}_i$  zu bilden.

$$[\hat{H}, \hat{A}] = [\hat{H}, \sum_{i=1}^Q \hat{r}_i \hat{p}_i] \quad (4.6)$$

$$= \sum_{i=1}^Q \sum_{n=1}^3 \{[\hat{H}, r_{ni}] p_{ni} + r_{ni} [\hat{H}, p_{ni}]\} \quad (4.7)$$

$$= i\hbar \sum_{i=1}^Q \left\{ -\frac{(\hat{p}_i)^2}{m} + \hat{r}_i \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V \right\} \quad (4.8)$$

Der erste Teil des Kommutators ist offensichtlich  $2 \cdot T_e$ . Für den zweiten Teil erinnern wir uns an das zuvor hergeleitete Euler-Theorem.

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} = s f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (4.9)$$

Wenden wir dieses auf das Gesamtpotential  $V(\hat{r}, \vec{R})$  an, so ergibt sich:

$$\sum_{i=1}^Q \hat{r}_i \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V(\hat{r}, \vec{R}) + \sum_{i=1}^N \vec{R}_i \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} V(\hat{r}, \vec{R}) = -V(\hat{r}, \vec{R}). \quad (4.10)$$

Diese Formel beinhaltet den zweiten Teil des Kommutators, so dass sich damit insgesamt für den Kommutator ergibt:

$$\frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{A}] = -2T_e(\hat{p}) - V(\hat{r}, \vec{R}) - \sum_{i=1}^N \vec{R}_i \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} V(\hat{r}, \vec{R}) \quad (4.11)$$

Dieser Ausdruck enthält sowohl die kinetische Energie als auch die potentielle Energie des Systems. Für das Virialtheorem werden die Erwartungswerte von beiden benötigt. Es ist daher von Vorteil, den Erwartungswert eines Kommutators zunächst allgemein zu betrachten.

### ***Erwartungswert eines Kommutators für Eigenzustände des Hamiltonoperators***

$$\langle \Psi | [\hat{H}, \hat{A}] | \Psi \rangle = \underbrace{\langle \Psi | \hat{H} \hat{A} | \Psi \rangle}_E - \underbrace{\langle \Psi | \hat{A} \hat{H} | \Psi \rangle}_E = E \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \quad (4.12)$$

$$\boxed{\langle \Psi | [\hat{H}, \hat{A}] | \Psi \rangle = 0} \quad (4.13)$$

Wendet man dieses Ergebnis auf den Kommutator des Hamiltonoperators mit dem Operator  $\hat{A}$  an, so ergibt sich:



$$2\langle T_e(\hat{p}) \rangle + \langle V(\hat{r}, \vec{R}) \rangle + \sum_{i=1}^N \vec{R}_i \langle \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} V(\hat{r}, \vec{R}) \rangle = 0. \quad (4.14)$$

Da der Hamiltonoperator nur im Potential selber vom Kernabstand  $\vec{R}$  abhängt, kann  $\langle \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} V(\hat{r}, \vec{R}) \rangle$  durch  $\langle \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} \hat{H} \rangle$  ersetzt werden.

Das Hellmann-Feynman-Theorem macht eine Aussage über den Erwartungswert des Hamiltonoperators abgeleitet nach einem Parameter.

$$\langle \Psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} \quad (4.15)$$

Wird dieses Theorem angewendet, so erhält man schließlich das Virialtheorem.

$$2\langle T_e \rangle + \langle V \rangle = - \sum_{i=1}^N \vec{R}_i \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} E \quad (4.16)$$

Für eine andere Form des Virialtheorems wird die Beziehung  $\langle T_e \rangle + \langle V \rangle = E$  verwendet. Hiermit ergeben sich zwei separate Ausdrücke für die mittlere kinetische Energie und die mittlere potentielle Energie.

$$\langle V \rangle = 2E + \sum_{i=1}^N \vec{R}_i \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} E \quad (4.17)$$

$$\langle T_e \rangle = -E - \sum_{i=1}^N \vec{R}_i \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} E \quad (4.18)$$

## 5 Chemische Bindung

Mit Hilfe des Virialtheorems kann die Frage beantwortet werden, ob die kinetische oder die potentielle Energie für das Absinken der Gesamtenergie verantwortlich ist. Hierfür werden zwei Zustände betrachtet. Zum einen der des Bindungszustandes, an dem die Gesamtenergie minimal ist, zum anderen der Nichtbindungszustand, an dem der Abstand der Kerne unendlich ist.

$$\text{Bindung: minimale Energie } E_0 \implies \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} E = 0$$

$$\langle V \rangle_0 = 2E_0$$

$$\langle T_e \rangle_0 = -E_0$$

$$\text{Keine Bindung: } \vec{R} \text{ unendlich groß} \implies \text{Ableitung nach R hat keinen Einfluss}$$

$$\langle V \rangle_\infty = 2E_\infty$$

$$\langle T_e \rangle_\infty = -E_\infty$$

Die Energie ohne Bindung ist größer als die minimale Energie:  $E_\infty > E_0$ . Subtrahiert man die beiden Zustände voneinander ergibt sich daher:

1.  $\langle V \rangle_0 - \langle V \rangle_\infty = 2(E_0 - E_\infty) < 0$
2.  $\langle T_e \rangle_0 - \langle T_e \rangle_\infty = -(E_0 - E_\infty) > 0$ .

Die chemische Bindung geht demnach mit einer Verringerung der potentiellen und einer Vergrößerung der kinetischen Energie am Gleichgewichtsabstand einher. Sie kommt nur zustande, wenn die potentielle Energie stärker sinkt als die kinetische Energie steigt. Die nachfolgende Graphik zeigt die Energie des  $H_2^+$ -Moleküls im Grundzustand. Das mit Hilfe des Virialtheorem vorhergesagte Verhalten für die potentielle und die kinetische Energie ist gut zu erkennen.

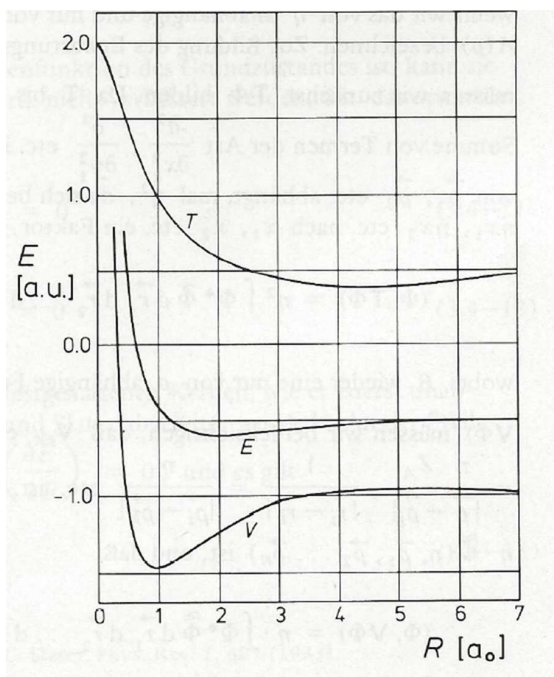


Abbildung 5.1: Exakte Energie des  $H_2^+$  Moleküls im Grundzustand, Quelle: W. Kutzelnigg, Einführung in die theoretische Chemie Teil II, S. 29

Wichtig ist, dass bei einfachen Näherungen, wie z.B. der LCAO-Näherung (linear combination of atomic orbitals), das Virialtheorem nicht immer erfüllt wird. Die nachfolgende Graphik zeigt die mit der LCAO-Methode genährte Energie des  $H_2^+$ -Moleküls im Grundzustand. Hier ist deutlich zu sehen, dass bei dieser Rechnung die kinetische Energie absinkt, während die potentielle Energie steigt. Bei der Interpretation der Energien mit dieser Näherung ist demnach Vorsicht geboten.

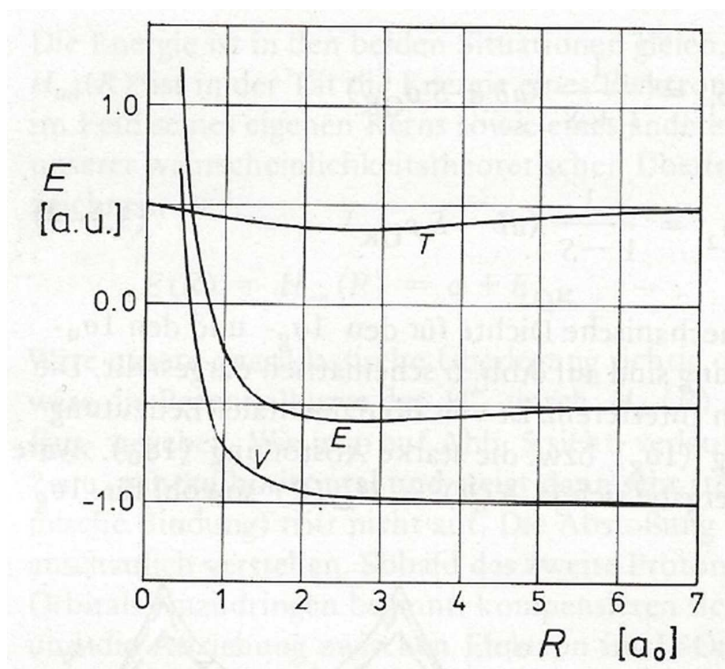


Abbildung 5.2: Näherung der Energie des  $H_2^+$  Moleküls im Grundzustand mit der LCAO-Methode, Quelle: W. Kutzelnigg, Einführung in die theoretische Chemie Teil II, S. 26

Bereits bessere Näherungen, wie z.B. die LCAO-Näherung mit Scaling, erfüllen das Virialtheorem. Es kann sogar gezeigt werden, dass Berechnungen über skalierte Wellenfunktionen immer das Virialtheorem erfüllen.

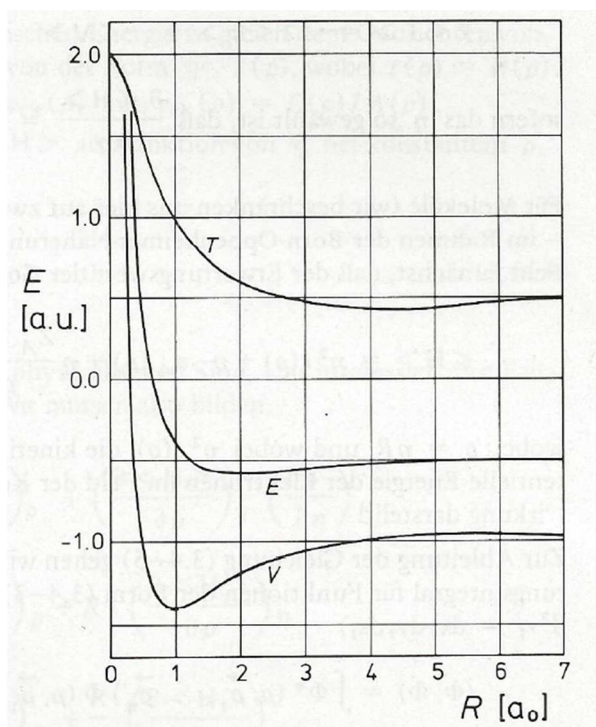


Abbildung 5.3: Näherung der Energie des  $H_2^+$  Moleküls im Grundzustand mit der LCAO-Methode mit Scaling, Quelle: W. Kutzelnigg, Einführung in die theoretische Chemie Teil II, S. 29

## Literaturverzeichnis

- [1] . Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloe, *Quantenmechanik II*, de Gruyter, Berlin, 2008
- [2] . Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 1*, McGraw-Hill, New York, 1966
- [3] . Kutzelnigg, *Einführung in die theoretische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- [4] . Beiser, *Atome, Moleküle und Festkörper*, Vieweg, Braunschweig, 1983
- [5] . Gasiorowicz, *Quantenphysik*, Oldenbourg, München, 1999
- [6] . Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer, Berlin, 2006