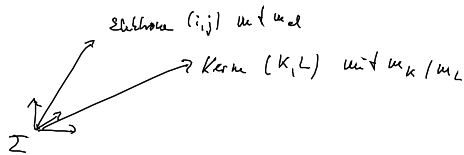


4. Bindungszustände von Atomen

- Moleküle und Festkörper als Bindungszustände von Atomen die bei Energiezufuhr dissoziieren
- Beschreibung als Vielteilchenproblem mit Wechselwirkung von Elektron / Kernen
 „Kerne“ $\hat{=}$ Rumpfkern = Atomkern + Innelektronen
- Näherungen erzwungen durch Komplexizität,
 Störungstheorie mit kleinem Parameter $\varepsilon = \frac{m_{\text{Elektron}}}{m_{\text{Kern}}} \approx 10^{-3} - 10^{-5} \rightarrow 0$
 $\hat{=}$ Born-Oppenheimer Approximation,
 beruht auf „adiabatische“ „instantane“ Reaktion d. Elektronenpotential

4.1. Born-Oppenheimer Approximation



$$\underline{H} = \underline{H}_{el} + \underline{H}_K + \underline{W}_{el-K}$$

$$\underline{H}_{el} = \underline{T}_{el} + \underline{W}_{el-e} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

Summe über alle Elektronen Summe über paarweise Wechselwirkung (Coulomb-WW)

$$\underline{H}_K = \underline{T}_K + \underline{W}_{K-K} = \sum_K -\frac{\hbar^2}{2m_K} \Delta_K + \frac{1}{2} \sum_{K,L} V_{KL}(\vec{r}_L - \vec{r}_K)$$

analoge Formulierung

$$\underline{W}_{e-k} = \sum_{i,k} W_{ik} (\vec{r}_i - \vec{r}_k)$$

Stationäre Schrödingergleichung: $\underline{H} \psi(i,k) = \underline{E} \psi(i,k)$

$\psi(i,k)$: volle Wellenfunktion d. gekoppelten Elektron (i) - Kern (k) Problems

(verschiedene Methoden: Hartree-Fock, Dichtefunktionaltheorie ...)

Ausatz: $\psi(i,k) = \varphi(i) \chi(k)$ ohne Wechselwirkung

besser $= \varphi(i,k) \chi(k)$ (Optimierung)

← Bezug y d. Kerne

Elektronfunktion im „festgehaltenen“ Potential d. Kerne

Später dann alle Lösg. über Superpositionen aufbauen

Ausatz in Schrödingergleichg. einsetzen:

$$\underline{H} (\varphi(i,k) \chi(k)) = \underline{E} (\varphi(i,k) \chi(k))$$

$$\underline{H} = \underline{H}_{el} + \underline{H}_k + \underline{W}_{e-k}, \text{ Achtg. Produktregel wegen } \Delta_{i,k} \text{ in } \underline{I}$$

$$\underline{H} \psi = (\underline{H}_{el} \varphi) \chi + (\underline{H}_k \chi) \varphi + \underline{\delta} (\varphi \chi) + \underline{W}_{e-k} \varphi \chi \quad (*)$$

$$\underline{\delta} (\varphi \chi) = \sum_k -\frac{\hbar^2}{2m_k} \left(\chi \nabla_k^2 \varphi + 2 \nabla_k \varphi \nabla_k \chi \right) \text{ folgt aus } \underline{I}_{\text{Kern}}$$

$\underline{\delta}$ stellt Mischterme, schwer behandelbar, später als Störung,

kann aber zunächst weggelassen werden, da Lösungen ohne $\underline{\delta}$ mit 1 Skala und

die $\underline{\delta}$ -Terme mit $\frac{\hbar^2}{m_k} \sqrt{\frac{m_{el}}{m_k}}$ skalieren.

$$(*) \rightarrow \left(\underline{T}_d + \underline{W}_{d-k} \right) \varphi(i, k) = \underbrace{\left(E - \frac{H_k \chi(k)}{\chi(k)} \right)}_{E_{el}(k)**} \varphi(i, k)$$

⇒ Einführung d. elektronischen Problems:

$$(i) \left(\underline{T}_d + \underline{W}_{d-d} + \underline{W}_{d-k} \right) \varphi_e(i, k) = E_{el}^e(k) \varphi_e(i, k)$$

Schrödingergleichung f. Elektron im festem Kernpotential \underline{W}_{d-k}

Quantenzahl "e" f. Elektronen

⇒ Einführung d. Kernproblems: **

$$(ii) \left(\underline{T}_k + \underline{W}_{k-k} + E_{el}^e(k) \right) \chi_m^e(k) = E_m^e(k) \chi_m^e(k)$$

Quantenzahl "m" f. Kerne

Die Gesamtenergie $E \rightarrow E_m^e(k) \hat{=}$



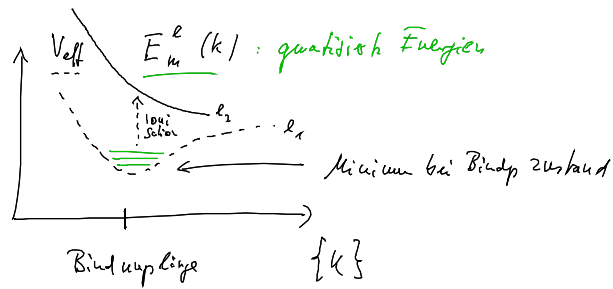
Gesamtwellenfunktion: $\Psi(i, k) = \varphi_e(i, k) \chi_m^e(k)$

Lösung folgendermaßen:

i) Löse f. beliebige Kernkonfiguration $\{k\}$: auf Vorrat $\{k\}$ wird dabei festgehalten, aber als Parameter

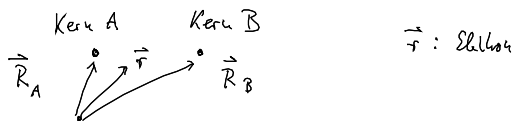
ii) mit berechneten $E_{el}^e(k)$ aus (i) bauen dem $\chi(k)$ im effektiven Potential $\underline{W}_{k-k} + E_{el}^e(k)$ gelöst werden

f. Bindungszustand wird dann das $E_m^e(k)$ genutzt welches die niedrigste Energie hat



(dann: δ abschätzen \rightarrow Korrektur \rightarrow Heitlerprozess)

4.2. H_2^+ - Molekulation

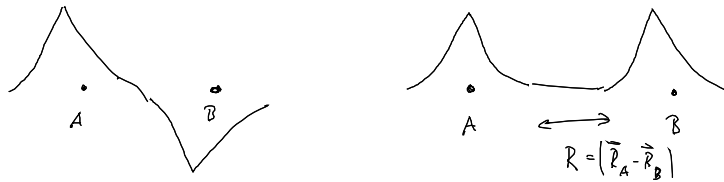


$$i) \quad H_{el} \psi_e = E_e \psi_e, \quad H = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_B|}$$

Mechanisches Problem mit festgehaltenen Kernen

$$\psi_e(\vec{r}, \vec{r}_A, \vec{r}_B) \quad (\text{vorher } \psi(i, k))$$

$$\text{Ansatz: } \psi_e(\vec{r}, \vec{r}_{A/B}) = C_A \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{r}_A) \pm C_B \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{r}_B)$$



aus Symmetriegründen (Zickzack-Kern) muss C_A und C_B von Betrag her gleich sein

$$C_A = C_B = C$$

$$\psi_{1s}(\vec{r} - \vec{r}_{A/B}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-|\vec{r} - \vec{r}_{A/B}|/a_0} \equiv \psi_{1s}^{A/B}$$

$$\psi_{e=\pm} = c (\psi_{1s}^A \pm \psi_{1s}^B) \quad \text{2 Zustände}$$

- c : Normierungskonstante:

$$1 \stackrel{!}{=} \int d^3r |\psi_{\pm}(\vec{r})|^2,$$

$$1 = c^2 \int d^3r \left(\underbrace{|\psi_{1s}^A(\vec{r})|^2 + |\psi_{1s}^B(\vec{r})|^2}_2 \pm 2 \underbrace{\psi_{1s}^A(\vec{r}) \psi_{1s}^B(\vec{r})}_S \right)$$

$$= c^2 2(1 \pm S)$$

mit $S = \int d^3r \psi_{1s}^A(\vec{r}) \psi_{1s}^B(\vec{r})$ „Überlappintegral“, $c_{\pm}^2 = \frac{1}{2(1 \pm S)}$

Wie effektiv ist Elektronenbindung f. die Kerne

$$S = \left(1 + \frac{R}{a_B} + \frac{R^2}{3a_B^2} \right) e^{-R/a_B} \quad (\text{o. B.})$$

Überlapp f. $R \rightarrow \infty$ geht Null

Überlapp f. $R \rightarrow 0$ geht EW

- 4 - umß die Coulomb abstoßd. Kerne kompensieren

- Bestimmung d. Elektronenergie \mathcal{E}_{\pm} ($l = \pm$)

$$\mathcal{E}_{\pm} = \int d^3r \psi_{\pm}^*(\vec{r}) \underline{H}_e \psi_{\pm}(\vec{r}) \quad \text{bestimmt die Elektronenergie}$$

$$\mathcal{E}_{\pm} = \int d^3r c_{\pm}^2(R) \left(\psi_{1s}^A(\vec{r}) \pm \psi_{1s}^B(\vec{r}) \right) \left[\underline{T}_e + W_{e-K_A} + W_{e-K_B} \right] \left(\psi_{1s}^A(\vec{r}) \pm \psi_{1s}^B(\vec{r}) \right)$$

$$\begin{aligned}
&= C_{\pm}^2(R) \left(\underbrace{(\varphi_{1s}^A, H_{el} \varphi_{1s}^A)}_{\text{Symmetrisch}} + \underbrace{(\varphi_{1s}^B, H_{el} \varphi_{1s}^B)}_{\text{Symmetrisch}} \pm 2 \underbrace{(\varphi_{1s}^A, H_{el} \varphi_{1s}^B)}_{\text{Symmetrisch in } A, B \rightarrow 2^4} \right) \\
&= C_{\pm}^2(R) / 2 \left(\underbrace{(\varphi_{1s}^A, H_{el} \varphi_{1s}^A)}_{\text{---}} \pm \underbrace{(\varphi_{1s}^B, H_{el} \varphi_{1s}^B)}_{\text{---}} \right) \\
&= \frac{1}{1 \pm S(R)} \left(\underbrace{\varepsilon_{1s} + \int d\vec{r} \varphi_{1s}^A(\vec{r}) \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}-\vec{R}_A|} \varphi_{1s}^A(\vec{r})}_{\text{---}} \right. \\
&\quad \left. \pm \left[\varepsilon_{1s} \int d\vec{r} \varphi_{1s}^A(\vec{r}) \varphi_{1s}^B(\vec{r}) + \int d\vec{r} \varphi_{1s}^A(\vec{r}) \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}-\vec{R}_B|} \varphi_{1s}^B(\vec{r}) \right] \right)
\end{aligned}$$

$\varepsilon_{\pm}(R)$ damit berechnbar als Funktion von $R \stackrel{\wedge}{=} E_{el}^e(k)$
 hängt offenbar von Symmetrie (\pm) ab und $S(R)$

ii) Kernproblem:

Jesantengie: $E_m^e(k) \xrightarrow{H_2^+} E_m^{\pm}(R) = \varepsilon_{\pm} + \frac{H_k \chi_k}{\chi_k} = \varepsilon_{\pm} + W_{k-k} = \varepsilon_{\pm} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$
 \uparrow
 $I_k \rightarrow 0$

Bemerkung:


a) Jesantengie ist als Funktion d. Abstands R und der Drehzahl \pm bestimmt
 Jesantengie soll Minimum annehmen (nicht störtauglich)

b) Wellenfunktion d. Elektronen

φ_{\pm} : "symmetrisch"



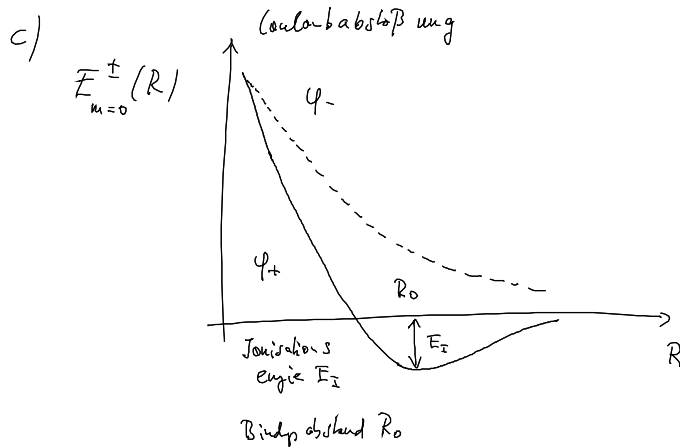
\int Überlapp

φ_- : „antisymmetrisch“  \checkmark Überlapp.

Integral f. $E_{m=0}^{\pm}(R) = (1 \pm S(R))^{-1} \cdot$

$$\left\{ E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(1 + \frac{R}{a_B}\right) e^{-2R/a_B} \pm \left(E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} \left(1 + \frac{R}{a_B}\right) e^{-R/a_B} \right\}$$

Zeichnen:



exp: $1,06 \text{ \AA} = R_0$, theoret: $1,3 \text{ \AA} = R_0$

" $2,18 \text{ eV} = E_I$, " $1,76 \text{ eV} = E_I$

Symmetrische Zustände sind bindend, effektive Austausch d. El.