

23.1.08

23.1.08

Born-Oppenheimer

Kern-Koordinaten elektr. Ko.

$$H = H_e(q, p) + H_n(X, p) + H_{en}(q, X)$$

$$H\Psi = \epsilon\Psi, \quad \Psi = \Psi_e(q, X) \phi_n(X)$$

\uparrow parametrisch

$$H\Psi_e \phi_n \stackrel{?}{=} \epsilon\Psi_e \phi_n$$

elektr. Eigenwertgleichung: $(H_e + H_{en}) \Psi_e(x, X) = E(x) \Psi_e(x, X)$

damit

$$H \Psi_e \phi_n = [H_e + H_{en} + H_n] \Psi_e \phi_n = [H_n + E(x)] \Psi_e \phi_n \stackrel{!}{=} E \Psi_e \phi_n$$

damit $[H_n + E(x)] \phi_n = E \phi_n$

aber: $[P, X] \neq 0$, also

$$H \Psi_e \phi_n = \underbrace{\Psi_e [H_n + E(x)] \phi_n}_{\dots\dots\dots} + \underbrace{\{H_n \Psi_e \phi_n - \Psi_e H_n \phi_n\}}_{\dots\dots\dots}$$

$$= \underbrace{E \Psi_e \phi_n}_{\dots\dots\dots} + \underbrace{\{H_n \Psi_e \phi_n - \Psi_e H_n \phi_n\}}_{\dots\dots\dots}$$

falls Null, dann folgt:

1) $[H_e + H_{en}] \Psi_e(x, X) = E(x) \Psi_e(x, X)$

2) $[H_n + E(x)] \phi_n(X) = E \phi_n(X)$

elektronischer Anteil, X als Parameter
 nukleonischer Anteil.

Diskussion:

$$H_n = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{p}_i^2}{2M_i}$$

kinetische
Energie

\hat{p}_i Impulsoperatoren der
Nucleonen

$$\rightarrow [H_n, \Psi_e(q, X)] \neq 0 \quad \text{weil} \quad [\hat{p}_i, \hat{x}] \neq 0$$

damit folgt

$$H_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x^2$$

$$H_n \Psi_e \phi_n - \Psi_e H_n \phi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \nabla_x^2 (\Psi_e \phi_n) - \Psi_e \nabla_x^2 \phi_n \right\}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \nabla_x \left\{ \Psi_e \nabla_x \phi_n + \phi_n \nabla_x \Psi_e \right\} - \Psi_e \nabla_x^2 \phi_n \right\}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ 2 \nabla_x \phi_n \nabla_x \Psi_e + \phi_n \nabla_x^2 \Psi_e \right\}$$

Adiabaticität

Elektr. Problem: $[H_e + H_{en}] \Psi_e(q, X) = E(X) \Psi_e(q, X)$

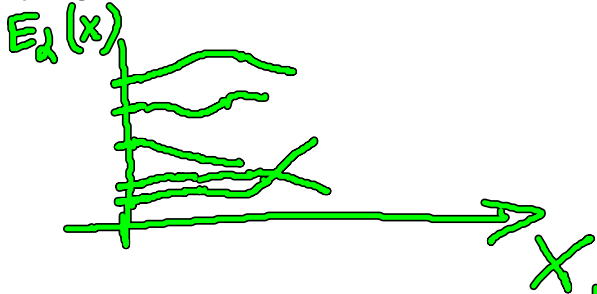
i.A. ganzes Spektrum $E_\alpha(X)$, X fest

also $[H_e + H_{en}] |\alpha(X)\rangle = E_\alpha(X) |\alpha(X)\rangle$

für festes X Orthonormalbasis des elektronischen Hilbertraumes, $\{|\alpha(X)\rangle\}$

$$\langle \alpha(X) | \beta(X) \rangle = \delta_{\alpha\beta}$$

Annahme: keine Erhaltung!



Annahme: X „langsam“ ändern $\rightarrow |\alpha(X)\rangle$

Grundzustand \rightarrow Grundzustand etc.

$$\downarrow \\ |\alpha(X')\rangle$$

Wellenfunktionen $\Psi_e(q, X)$ nach Basis der $|\alpha(X)\rangle$ entwickeln:

$$\Psi_e(q, X) = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(X) \Psi_{\alpha}(q, X)$$

$$|\Psi\rangle_e = \sum_{\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle_n \otimes |\Psi_{\alpha}\rangle_e$$

Einsetzen als

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \hat{H} \sum_{\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle_n |\Psi_{\alpha}\rangle_e =$$

$$= \sum_{\alpha} [\mathcal{H}_n + E_{\alpha}(X)] |\phi_{\alpha}\rangle_n |\Psi_{\alpha}\rangle_e$$

$$= \varepsilon |\Psi\rangle$$

$$\int \langle \Psi_\alpha |$$

$$\Rightarrow \left[\langle \Psi_\alpha | H_n | \Psi_\alpha \rangle + E_\alpha(x) \right] |\phi_\alpha\rangle_n = \varepsilon |\phi_\alpha\rangle_n$$

Erwartungswert des Kern-Hamiltonians im Zustand $|\Psi_\alpha\rangle_e$.

Jetzt diesen Erwartungswert ausrechnen:

wieder (i.A.)
 \Rightarrow

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_x^2 + E_\alpha(x) - \frac{\hbar^2}{2M} G(x) - \frac{\hbar^2}{M} F(x) \nabla_x \right] |\phi_\alpha\rangle_e = \varepsilon |\phi_\alpha\rangle_n$$

$$G(x) = \langle \Psi_\alpha | \nabla_x^2 \Psi_\alpha \rangle$$

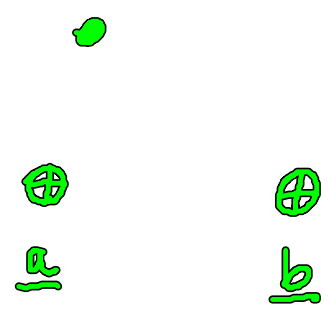
$$F(x) = \langle \Psi_\alpha | \nabla_x \Psi_\alpha \rangle$$

} führen zu interessanten Effekten:
 \rightarrow geometrische Phase.

Das Wasserstoff-H₂⁺-Molekül

Diatomische Moleküle:

zwei Kerne mit Ladungen $Z_1 e$ und $Z_2 e$



- homonuklear: $Z_1 = Z_2$
- heteronuklear: $Z_1 \neq Z_2$

$$H_e^{(0)} = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{|x-x_a|} + \frac{1}{|x-x_b|} - \frac{1}{R} \right]$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{fest}}$

$$R = |x_a - x_b|$$

kann durch Einführung von elliptischen KO gelöst werden.

Wir wollen die Eigenfunktionen von H_e , d.h. die Molekülorbitale (MO), bestimmen.

$\underline{x} = \vec{x} = x$
 $= \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$

Idee: LCAO: linear combination of atomic orbitals

also MO = LCAO.

⇒ Rayleigh-Ritz oder Variationsverfahren

- H gegeben
 - Minimierung des Erwartungswerts
- Atomorbitale
 ↓

$$E = \text{mit } \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad |\Psi\rangle = \sum_{i=1}^n x_i |N_i\rangle$$

$x_i \in \mathbb{C}$

$|N_i\rangle$ orthonormal, i.A. $\langle N_i | N_j \rangle = \delta_{ij} \neq 0$ für $i \neq j$.

$$E = \min_{x_1 \dots x_n} \frac{\sum_{i,j=1}^n x_i^* H_{ij} x_j}{\sum_{i,j=1}^n x_i^* S_{ij} x_j} \quad H_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$$

$$S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$$

$$= \min_{\underline{x}} \frac{\underline{x}^T \underline{H} \underline{x}}{\underline{x}^T \underline{S} \underline{x}} \quad \text{quadr. Formen}$$

$$(\underline{H})_{ij} = H_{ij} \text{ etc.}$$

Notwendig: x, x^* unabhängige Variablen

$$\Rightarrow \nabla_{\underline{x}^*} E = 0 \quad \text{und} \quad \nabla_{\underline{x}} E = 0 \quad \left. \vphantom{\nabla_{\underline{x}^*} E = 0} \right\} \text{ beide sind äquivalent (LWA).}$$

$$\nabla_{\underline{x}^*} E : \quad \frac{\partial}{\partial x_k^*} (\underline{x}^T \underline{H} \underline{x}) = \frac{\partial}{\partial x_k^*} \sum_{ij} x_i^* H_{ij} x_j$$

$$= \sum_j H_{kj} x_j = (\underline{H} \underline{x})_k$$

$$\Rightarrow \nabla^* (\underline{x}^T \underline{H} \underline{x}) = \underline{H} \underline{x}$$

entspr. $\nabla^* (\underline{x}^T \underline{S} \underline{x}) = \underline{S} \underline{x}$

$$f(\underline{x}) = \frac{\underline{x}^T \underline{H} \underline{x}}{\underline{x}^T \underline{S} \underline{x}} \quad ,$$

$$\nabla^* f(\underline{x}) = \frac{\underline{H}\underline{x}}{\underline{x}^T \underline{S}\underline{x}} - \frac{\underline{x}^T \underline{H}\underline{x} \cdot \underline{S}\underline{x}}{(\underline{x}^T \underline{S}\underline{x})^2} =$$

$$= \frac{\underline{H}\underline{x} - f(\underline{x}) \cdot \underline{S}\underline{x}}{\underline{x}^T \underline{S}\underline{x}} \quad \text{bei } \underline{x} = \underline{x}_{\min} = \frac{\underline{H}\underline{x} - E \underline{S}\underline{x}}{\underline{x}^T \underline{S}\underline{x}} = 0$$

$$(\underline{H} - E \underline{S}) \underline{x} = 0 \quad \underline{\text{Eigenwert-Problem!}}$$

Dafür notwendig $\det |\underline{H} - E \underline{S}| = 0$.

Also: $E_{\text{Rayleigh-Ritz}} \equiv \min \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^n x_i |\Psi_i\rangle$$

$$\Rightarrow (\underline{H} - E \underline{S}) \underline{x} = 0,$$

$$(\underline{H})_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle, \quad (\underline{S})_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$$

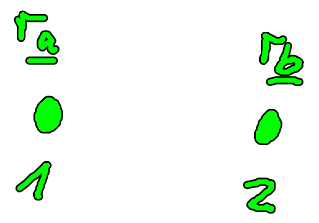
$$\underline{x} = (x_1, \dots, x_n)^T$$

Bindende und Antibindende

Zustände im H_2^+ -Ionenmolekül.

$$MO = \Psi = \text{LCAO} = x_1 \Psi_1 + x_2 \Psi_2$$

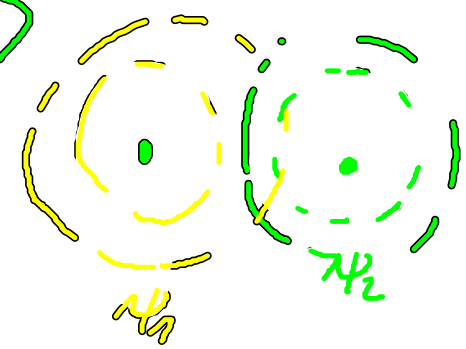
$$\Psi_1(\underline{r}) = \Psi_{n=1, l=0, m=0}(\underline{r} - \underline{r}_a)$$



$$\Psi_2(\underline{r}) = \Psi_{n=1, l=0, m=0}(\underline{r} - \underline{r}_b)$$

$$\Rightarrow \underline{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}, \quad \underline{S} = \begin{pmatrix} 1 & s \\ s & 1 \end{pmatrix}$$

$$\alpha = \langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle, \quad \beta = \langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle \\ = \langle \Psi_2 | H | \Psi_1 \rangle; \quad s = \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle \\ 1 = \langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle$$



$$\det | \underline{H} - E \underline{S} | = 0$$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - E s \\ \beta - E s & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (\alpha - E)^2 - (\beta - E s)^2 = 0 \Rightarrow \alpha - E = \pm (\beta - E s)$$

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + s}, \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - s}$$

Zielt die x_{\pm} bestimmen (i.A.)

$$E_+ : \quad x_1 = x_2 = x_+$$

$$E_- : \quad x_1 = -x_2 = x_-$$

$$\text{Normierung } 1 = \langle \Psi | \Psi \rangle = x_1^2 + x_2^2 + 2x_1 x_2 \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$$

$$\Rightarrow x_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} , x_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}$$

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} (\Psi_1 + \Psi_2)$$

bidend

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}} (\Psi_1 - \Psi_2)$$

anti-bidend.

