5. Bindungszustände von Atomen und Kernschwingungen

- Moleküle und Festkörper: Bindungszustände v. Atomen, durch Energiezufuhr Mgl. d. Dissoziation in Einzelatome
- stellt kompliziertes Vielteilchenproblem: Elektron + Kerne + WW

  Coulomb-WW → klassischer Beitrag ⇒ ionische Bindg.
  → qm. Beitrag → covalente Bindg.

- Unterschied Kern - Elektronmasse: $\frac{m_0}{m_K} = 10^{-3} - 10^{-5}$

  → Kleine Größe: Grundlage eines Approximationsschemas:

  „Born - Oppenheimer-Approximation"

  (Elektron sind schnell, Kerne sind langsam:

  Elektrondynamik folgt instantan (sofort) der Kerndynamik)

5.1. Born - Oppenheimer Approximation

Behalte: Kern (K, L), Elektron (i, j) $\quad m_0 \equiv m_{el}$

$$H^{(a)} = H_{el} + H_K + W_{el-K}$$

$$H = \underbrace{T_{el}}_{\text{kinetisch El}} + \underbrace{V_{el-el}}_{\text{Coulomb El}} + \underbrace{T_K}_{\text{kinetisch K}} + \underbrace{V_{K-K}}_{\text{Coulomb K}} + W_{el-K}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \vec{\nabla}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i,j} V_{ij} - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k}\vec{\nabla}_k^2 + \frac{1}{2}\sum_{KL} V_{KL} + \sum_{ki} W_{ik}$$

Summe über alle Paare ohne Doppelzählung ($\frac{1}{2}$)

Kein Faktor $\frac{1}{2}$ wg. Doppelzählung, weil unterscheidbare Teilchen

(V, W: Coulomb-Ww $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$)

Ziel: stationäre Schrödingergl. lösen $H\psi = E\psi$

$$\underbrace{\psi(i,k)}_{\text{abhängig v. Kern / Elektron-Koord.}} = \underbrace{\varphi(i,k)}_{\text{Elektr.}}\underbrace{\chi(k)}_{\text{Kerne}}$$

↓ mit Kopplg. zwischen El/K.

$$H[\varphi(i,k)\chi(k)] = \underbrace{\left(T_{el} + V_{el-el}\right)}_{H_{el}}(\varphi\chi) + \left(T_k + V_{k-k}\right)(\varphi\chi) + W_{el-k}(\varphi\chi)$$

Ableitg.! (auf $\varphi\chi$)

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

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

$$(\Delta_k\varphi)\chi + 2\vec{\nabla}_k\varphi\cdot\vec{\nabla}_k\chi \equiv \underline{\delta}(\varphi\chi)$$

$$H\psi = (H_{el}\varphi)\chi + (\underbrace{H_k}_{T_k + V_{k-k}}\chi)\varphi + \underbrace{\underline{\delta}(\varphi,\chi) + W_{el-k}\varphi\chi}_{\text{Kopplg.}} = E\varphi\chi$$

Idee der Born-Oppenheimer Näherung:

- zunächst ist $H\psi$ noch exakt, bis hier keine Näherung
- problematisch $\underline{\delta}(\varphi, \chi)$ mit gemischt gradiententerm
- $\underline{\delta} \sim \frac{\vec{\nabla}_k \varphi}{m_k}$ ist klein gegen die elektronische Energie $\left(\frac{\text{Impuls d. Kerne in } \varphi}{m_k}\right)$
  $\rightarrow$ störungstheoretisch behandelt

Ansatz für Born-Oppenheimer Näherung.

$\downarrow$ nullte Näherung: durch χ teilen und umstellen

$$\underbrace{\left(H_{el} + W_{el-k}\right)\varphi(i;k)}_{\text{Elektron im festgehaltenen Kernpotential}} = \underbrace{\left(E - \frac{H_k \chi(k)}{\chi(k)}\right)}_{E_{el}(k) \,\hat{=}\, \text{elektronische Energie}} \varphi(i;k)$$

$\rightarrow$ interpretierbar als Schrödingergl. f. Elektron im Kernpotential W_{el-k}

(i) $\left(T_{el} + V_{el-el} + W_{el-k}\right)\varphi_\ell(i;k) = E_{el}^{\ell}(k)\,\varphi_\ell(i;k)$

Eigenwertproblem f. Elektron bei fester Kernkonfiguration $\{k\}$

$\rightarrow$ Quantenzahl ℓ für Elektronen

kann auf Vorrat gelöst werden für $\{k\}$, alle!

d.h. $E_{el}^{\ell}(k)$ ist jetzt bestimmt

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

ergibt sich aus Def. von $E_{el}(k)$

Eigenwertproblem f. die Kerne bei vorgegebener elektronischer Energie

$\underbrace{V_{k-k} + E_{el}^{\ell}(k)}$ bildet ein effektives Potential f. Kerne

V_{eff}

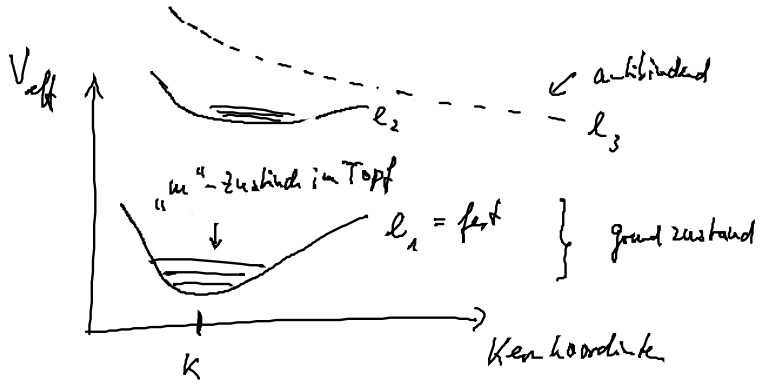
ℓ – Abhängigkeit überhöht sich
m – Quantenzahl der Kerne bei festem ℓ und Kernkonfiguration „m“.

gemeinsame Lsg. von (i) und (ii):

1/ zunächst (i) lösen für alle mögl. $\{k\}$-Konfigurationen
Kernkoordinaten bleiben parametrisch in H_e stehen
$\Rightarrow$ Vorabslösg. $\forall \{k\}$

2/ jetzt Eigenwertproblem f. $\chi_m^\ell(k)$ lösen mit bekannten $E_{el}^\ell(k)$

3/ Auswahl einer Lsg. mit Bindungszustand, bzw. suche nach energetisch tiefstem Zustand:
wo wird E_m^ℓ möglichst tief sein: Grundzustand?



5.2. Beispiel H_2-Molekül

System aus 2 Kernen $\vec{R}_1$ $\vec{R}_2$ $\quad k = 1,2$

$$(i)\quad H_{el} = \sum_{i=1}^{2} -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_{el}} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i,k} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + V_{el\text{-}el}$$

T_K ω_{el-K}

festgehalt. Kerne

gibt $\varphi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)_{bindend} = \left(\varphi_{1s}^{A}(\vec{r}_1)\,\varphi_{1s}^{B}(\vec{r}_2) + \varphi_{1s}^{A}(\vec{r}_2)\,\varphi_{1s}^{B}(\vec{r}_1)\right)$

• antisymm. Spinfkt.

(ii) Behandlg d. Kernfreiheitsgrade: $|\vec{R}_1 - \vec{R}_2| = R$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2\mu_{red}}\Delta_{\vec{R}} + V_{eff}(R)\right)\chi_m(\vec{R}) = E_m\,\chi_m(\vec{R})$$

reduzierte Masse d. 2 Teilchenproblems

da Potential nur von R abhängt

$\chi_m(\vec{R}) = R_{nl}(R)\,Y_{lm_l}(\vartheta,\varphi)$

m ist multipler Index

Ansatz analog H-Atom, Eigenfkt. f. R_{nl}:

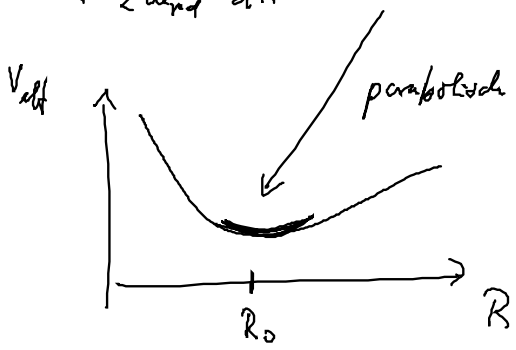
$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu_{red}}\left(\frac{d^2}{dR^2} + \frac{2}{R}\frac{d}{dR}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_{red}R^2} + V_{eff}(R)\right]R_{nl}(R) = E R_{nl}$$

Radialer Anteil v. Δ — Drehimpulspotential

$\tilde{V}_{eff}(R)$

Ansatz $R_{nl} = \frac{u_{nl}}{R}$ liefert

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{red}} \frac{d^2}{dR^2} + \tilde{V}_{eff}^{\ell}(R) \right) u_{n\ell} = E_{n\ell}\, u_{n\ell}$$



R_0: Stabilitätspkt

Taylorentwickl. um Stabilitätspkt R_0

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{red}} \frac{d^2}{dR^2} + V_{eff}(R_0) + \underbrace{V'_{eff}(R_0)}_{=0 \text{ (Minim)}} (R-R_0) + \frac{1}{2} V''_{eff}(R_0)(R-R_0)^2$$

$$R \longrightarrow x = R - R_0$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{red}} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} V''_{eff}\, x^2 + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu_{red} R_0^2} + V_{eff}(R_0) \right) u_{n\ell} = E_{n\ell} u_{n\ell}$$

Eigenwertgleichg. f. Kernabstand mit EF $u_{n\ell}$

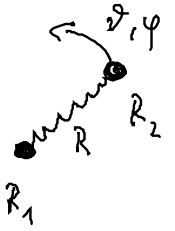
ℓ aus Termen

n aus harmonischer Oszillator

$$E_{el} = \underbrace{V_{eff}(R_0)}_{\text{an } V_{K-K}(R_0) + E_{el}(R_0)} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu_{red} R_0^2}}_{\text{Rotationsenergie } (\vartheta,\varphi)} + \underbrace{\hbar\omega_e \left(n + \frac{1}{2}\right)}_{\text{an } V_{eff} \text{ und } \mu_{red} (R)}$$

Schwingenergie bei variablem Kernabstand

an allg. Theorie: „m" $\chi_m(k) \rightarrow$ „n, ℓ" $u_{n\ell}(R)$



3 Freiheitsgrade: Schwingg., 2 Rotationen

Skalierg. d. Energie mit Faktor $\frac{m_e}{m_K}$:

o.B.: E_{el} (eV), $E_{Schwingg} = \sqrt{\frac{m_e}{m_K}} E_{el}$, $E_{Rot} = \frac{m_e}{m_K} E_{el}$

5.3. Allgemeiner Zugang zu Kernschwingg.

V_{eff}^e mit Minimum berechnet bei Stabilitätspunkten $\vec{R}_K^{\,0}$

$V_{eff}^e \left(\vec{R}_K = \vec{R}_K^{\,0} + \delta\vec{R}_K \right)$ um $\vec{R}_K^{\,0}$ entwickeln

$\vec{R}_K = \left(q_1(k), q_2(k), q_3(k) \right)$ kartesische Koordinat d. k-ten Kerns, $i = 1,2,3$

$$V_{eff}^{e} = V_{eff}^{e}(q_i^0) + \sum_{i,k} \partial_{q_i(k)} V_{eff}^{e}(q_i^0(k)) \delta q_i(k)$$
$$= 0 \text{ (Minimum)}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{i i' \\ k k'}} \partial_{q_i(k)} \partial_{q_{i'}(k')} V_{eff}^{e}(q_i^0(k)) \delta q_i(k) \delta q_{i'}(k')$$

$\longrightarrow$ quadratische Form in δq_i

Lagrangefkt: $L = \sum_{i,k} \frac{m(k)}{2} \dot{\delta q}_i^2(k) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i i' \\ k k'}} V_{i i'}^{k k'} \delta q_i(k) \delta q_{i'}(k')$

quadratische Form kann immer diagonalisiert werden

$V_{i i'}^{k k'}$ sind Kraftkonstanten der Ion auslenkg.

$m(k) \ddot{\delta q}_i(k) = - \sum_{\substack{i i' \\ k k'}} V_{i i'}^{k k'} \delta q_{i'}(k')$ aus Lagrangegl.

Auslenkg. d. k-ten Kerns in i-te Richtg. gekoppelt durch $\longleftrightarrow$ Auslenkg d. k'-te Kerns in i'-te Richtg.

kann diagonalisiert werd in Normalschwingg. / Normalkoordinaten

$$\sqrt{m(k)}\, \delta q_i(k) \equiv x_i(k) = \sum_{\alpha} y_\alpha e^{i \omega_\alpha t} A_i^k(\omega_\alpha)$$

Ansatz f. ungekoppelte Oszillation mit Amplitude y_α

$A_i^k(\omega_\alpha)$ sind zu bestimmen so daß α unabhängig ist

ω_α : Frequenz der Normalmode

Ansatz einsetzen in Bewegungsgl.:

$$\omega_\alpha^2 \, A_i^k(\omega_\alpha) = \sum_{i'k'} \tilde{V}_{ii'}^{kk'} \, A_{i'}^{k'}(\omega_\alpha) \quad \text{Matrixgleichg.}$$

$$\tilde{V}_{ii'}^{kk'} = \frac{V_{ii'}^{kk'}}{\sqrt{m(k)\,m(k')}}$$

Eigenwertprobl. f. ω_α und $A_i^k(\omega_\alpha)$

↑ ω_α: E-Werte; ↑ $A_i^k(\omega_\alpha)$: E-Vektoren

d.h.: $\sum_{ik} A_i^k(\omega_\alpha) \, A_i^k(\omega_\beta) = \delta_{\alpha\beta}$ (Orthogonalität der Eigenvektoren)

einsetzen in L:

$$L = \frac{1}{2} \sum_\alpha \left(\dot{\eta}_\alpha^2 - \omega_\alpha^2 \, \eta_\alpha^2 \right)$$

alle Molekülschwingg. können als Summe ungekoppelter Oszillatoren η_α beschrieben werden und damit einfach quantisiert.