

5. Bindungszustände von Atomen und Kernschwingungen

- Moleküle und Festkörper: Bindungszustände v. Atomen,
durch Energiezufuhr Mgl. d. Dissoziation
in Einzelatome
- stellt kompliziertes Vielteilchenproblem: Elektronen + Kerne + WW
Coulomb-WW $\rightarrow$ klassischer Bindg $\rightarrow$ ionische Bindg.
 $\rightarrow$ gem. Bindg $\rightarrow$ kovalente Bindg.
- Unterschied Kern - Elektronenmasse: $\frac{m_0}{m_K} = 10^{-3} - 10^{-5}$
 $\rightarrow$ Klein große: Grundlage eines Approximationschemas:
"Born-Oppenheimer-Approximation"
(Elektronen sind schnell, Kerne sind langsam:
Elektronendynamik folgt instantan (sofort) der Kerndynamik)

5.1. Born-Oppenheimer Approximation

behalte: Kern (K, L) , Elektron (i, j) $m_0 \equiv m_e$

$$H^{(1)} = H_{el} + H_K + W_{el-K}$$

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

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

Sehen über alle
Paar ohne Doppel-
zählung ($\frac{1}{2}$)

Kein falscher
der Doppel-
zählg. weil
aufrechenbare
Teilechen

$$\left(V, W: \text{Coulomb-WW} \quad \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \right)$$

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

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

mit Kopplg. zwisch. El/K.

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

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

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

$$\underbrace{(\Delta_k \varphi) \chi + 2 \vec{\nabla}_k \varphi \cdot \vec{\nabla}_k \chi}_{\text{Kopplg.}} = \underline{\Delta}(\varphi \chi)$$

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

Idee der Born-Oppenheimer Näherung:

- zunächst ist H_0 wohl exakt, bis es keine Näherg.
- problematisch $\underline{\delta}(\varphi, \chi)$ mit gemischt funktionen
- $\underline{\delta} \sim \frac{\vec{\nabla}_k \varphi}{m_k}$ ist klein gegen die elektronische Energie $\left(\frac{\text{Typus d. Kernbew.}}{m_k} \right)$
 $\rightarrow$ störungstheoretisch behandelt

Zunächst für Born-Oppenheimer Näherg.

$\rightarrow$ unklare Näherg: durch χ teilen und umstellen

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

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

$$(i) \left(T_{el} + V_{el-el} + W_{el-k} \right) \varphi_e(i, k) = \bar{E}_e^e(k) \varphi_e(i, k)$$

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

$\rightarrow$ Anzahlzahl e für Elektronen

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

dh. $\bar{E}_e^e(k)$ ist jetzt bestimmt

$$(ii) \left(T_k + V_{k-k} + \bar{E}_e^e(k) \right) \chi_m^e(k) = \bar{E}_m^e \chi_m^e(k)$$

ergibt sich aus Def. von $\bar{E}_e^e(k)$

Eigenwertproblem f. die Kerne bei vorgegebener elektronischer Energie

$\underbrace{V_{k-k} + \bar{E}_e^e(k)}_{\text{effektives Potential f. Kerne}}$

V_{eff}

l - Abhängigkeit überträgt sich

m - Quantenzahl der Kerne bei festen l und Kernkonfiguration „ m “.

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

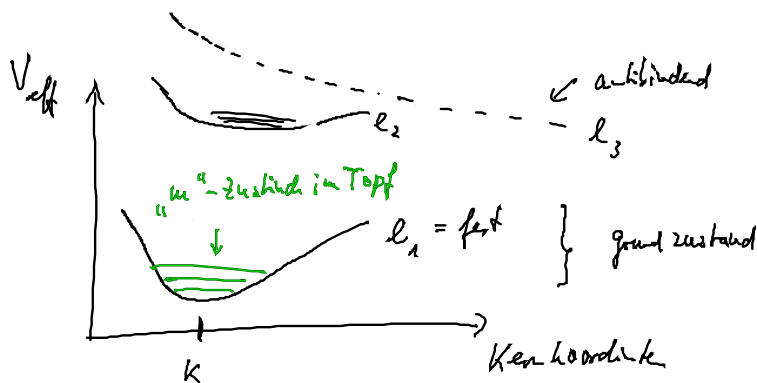
1/ zunächst (i) lösen für alle mögl. $\{k\}$ -Konfigurationen
Kernkoordinaten bleiben parametrisiert in f. stehen

$\Rightarrow$ Voratlösung $\{k\}$

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

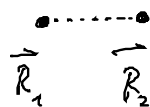
3/ Auswahl einer Lsg. mit Bindungszustand, bzw. suchen nach energetisch tiefsten Zustand:

Wo wird E_m^e energetisch tief sein: Grundzustand?



5.2. Beispiel H_2 -Molekül

System mit 2 Kernen



$k = 1, 2$

$$(i) \quad H_{el} = \sum_{i=1}^2 - \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + V_{el-el}$$

$\vec{r}_k$ W_{el-k}

festgelegte Kerne

$$\text{gibt } \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \underbrace{\left(\varphi_{1s}^A(\vec{r}_1) \varphi_{1s}^B(\vec{r}_2) + \varphi_{1s}^A(\vec{r}_2) \varphi_{1s}^B(\vec{r}_1) \right)}_{\text{bindet}}$$

• antisym. Spin fkt.

(ii) Behandlung 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 Teilchenproblemsda Potential nur von R abhängt

$$\chi_m(\vec{R}) = R_{el}(R) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

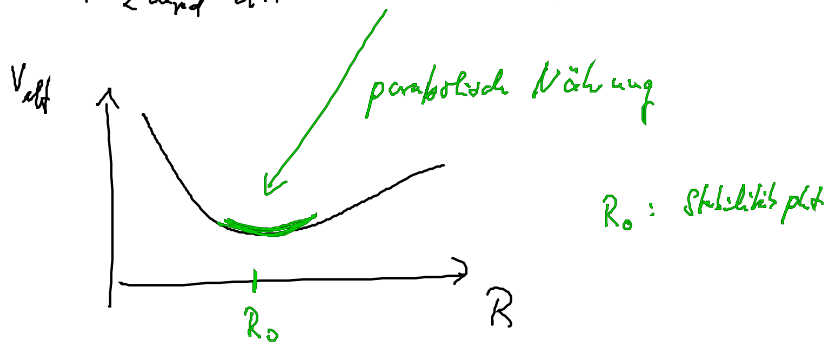
$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{m ist multipol. Index}}$

Ansatz auch H-Atom, gleichg. f. R_{el} :

$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu_{red}} \left(\frac{d^2}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{d}{dR} \right)}_{\text{Radialer Anteil v. } \Delta} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_{red} R^2} + V_{eff}(R)}_{\text{Drehimpulspotential}} \right] R_{el}(R) = E R_{el}$$

$$\text{Ansatz } R_{el} = \frac{u_{el}}{R} \quad \text{liefert} \quad \tilde{V}_{eff}(R)$$

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



Taylorentwickl. um Stabilitätspt R_0

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

$$R \rightarrow x = R - R_0$$

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

Eig. weitgl. f. Kernabstand mit EF und

l am Kern

u an harmon. Oszillator

$$E_{el} = \underbrace{V_{eff}(R_0)}_{\text{an } V_{K-k}(R_0) + E_{el}(R_0)} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_{red} R_0^2}}_{\text{Rotationsenergie } (J, \varphi)} + \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$\uparrow$
 an V_{eff} und μ_{red}
 (R)
 Schwingenergie bei variablem Kernabstand

aus abg. Theorie: „ n “ $\chi_n(k) \rightarrow$ „ v, l “ $u_{el}(R)$



3 Freiheitsgrade: Schwingg., 2 Rotationen

Skalierung d. Energie mit Faktor $\frac{m_{el}}{m_K}$:

Bsp: $E_{el} \text{ (eV)}$, $E_{Schw} = \sqrt{\frac{m_{el}}{m_K}} E_{el}$, $E_{Rot} = \frac{m_{el}}{m_K} E_{el}$

5.3. Allgemeiner Zugang zu Kernschwingg.

V_{eff}^e hat Minimum berechnet bei Stabilitätspunkt $\vec{R}_K^0$

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

$$\vec{R}_K = (q_1(k), q_2(k), q_3(k)) / \text{kartesisch Koordinat d. } k\text{-ten Kern}$$

$i = 1, 2, 3$

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

$= 0 \text{ (Minimum)}$

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

→ quadratische Form in δq_i

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

quadratische Form kann immer diagonalisiert werden

$V_{ii'}^{kk'}$ sind Kraftkonstanten der 1. Ordnung.

$$m(k) \ddot{\delta q_i(k)} = - \sum_{i'} V_{ii'}^{kk'} \delta q_{i'}(k') \quad \text{aus Lagr. gl.}$$

Ausdr. d. k-ten Keus kk'

in i-te Richtg.

gebildet durch

Ausdr. d. k'-ten Keus

in i'-te Richtg.

können diagonalisiert werden in Normal-Schwingg. / Normal-Moden

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

Ausdr. f. ungekoppelte Oszillatoren mit Amplitude y_{α}

$A_i^k(\omega_{\alpha})$ sind zu bestimmen so daß wenn Oszillat. $\{\alpha\}$ unabhängig sind

ω_{α} : Frequenz der Normal-Moden

Ausdr. tritt in Bewegungsgl.:

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

$$\tilde{V}_{ii'}^{kk'} = \frac{V_{ii'}^{kk'}}{\sqrt{m(k)m(k')}}^2$$

$$\begin{array}{ccc} \text{Eigenwertproblem f. } \omega_\alpha & \text{und} & A_i^k(\omega_\alpha) \\ \uparrow & & \uparrow \\ \vec{E}\text{-Wert} & & \vec{E}\text{-Vektoren} \end{array}$$

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

einsetzen in L :

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

alle Molekülschwingg. können als Summe ungekoppelter
Oszillatoren y_α beschrieben werden und damit einfach quantifiziert.