

Moleküle (chemische Bindung)

Literatur: z.B. Gattorowski
Baym
Schwabl

Motivation

- * eine der wichtigsten Anwendungen der QM
- * schon 2-atomige Moleküle nicht exakt lösbar \rightarrow nur kleine Zahl von Atomen praktikabel, benutze geeignete Näherung

Methode: adiabatische Näherung
(Born-Oppenheimer)

n Elektronen $\rightarrow x = (\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n)$

\mathcal{H}_n Hilbertraum mit Spin

N Kerne $\rightarrow R = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$

\mathcal{H}_N Hilbertraum mit Spin

Gesamthilbertraum:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_n \otimes \mathcal{H}_N : f(x, R) \text{ mit Werten in Spinraum}$$

Hamilton-Operator:

$$H = H_0 + T_R$$

mit

$$T_R = \sum_{A=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_{R_A}$$

kin. Energie d. Kerne

$$H_0 = \sum_{k=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{x_k} - \sum_{k, A} \frac{Z_A e^2}{|\vec{R}_A - \vec{x}_k|} + \sum_{k < l} \frac{e^2}{|\vec{x}_k - \vec{x}_l|} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$$

Umschreibung des Eigenwertproblems

$$H\psi = E\psi$$

nach Born-Oppenheimer:

[hier: adiabatische Näherung = 0. Ordnung Born-Oppenheimer]

1. Schritt (n-Elektronen-Problem)

Betrachte H_0 als Operator in \mathcal{H}_n .

$$H_0(R) : \mathcal{H}_n \rightarrow \mathcal{H}_n$$

mit R als Parameter, d.h. betrachte Elektronenproblem bei festen Kernen.

minimiere dann Elektronenenergie bzgl. Kernpositionen.

2. Schritt (N-Kern-Problem)

Bestimme (Translations-), Vibrations- und Rotationsenergie der Kerne.

Voraussetzung für Gültigkeit d. adiabatischen Näherung:

$$\Delta E_{\text{Kernanregung}} \ll \Delta E_{\text{Elektronenenergie}}$$

(Vibr., Rot.)

Zum Elektronenproblem:

$$H_0(\mathbb{R}) : \mathcal{H}_n \rightarrow \mathcal{H}_n, \text{ beschr. } [H_0(\mathbb{R}), \phi(\mathbb{R})] = 0$$

↑
Fkt. von \mathbb{R}

Bestimme $\psi_{\mathbb{R}}^{\mu}(x)$ mit Parameter \mathbb{R} :

$$H_0(\mathbb{R}) \psi_{\mathbb{R}}^{\mu} = W^{\mu}(\mathbb{R}) \psi_{\mathbb{R}}^{\mu}$$

mit $\mu =$ Quantenzahl f. Elektronenanregung,

Sei $\{\psi_{\mathbb{R}}^{\mu}\}_{\mu=1, \dots}$ Basis von \mathcal{H}_n , d.h.

$$\forall \psi \in \mathcal{H}_n \quad \exists d_{\mu}(\mathbb{R}) \quad \psi = \sum_{\mu} d_{\mu}(\mathbb{R}) \psi_{\mathbb{R}}^{\mu}(x)$$

Dann hat jedes $\psi \in \mathcal{H} = \mathcal{H}_n \otimes \mathcal{H}_N$ eine Entwicklung

$$\psi(x, \mathbb{R}) = \sum_{\mu} \phi_{\mu}(\mathbb{R}) \psi_{\mathbb{R}}^{\mu}(x),$$

denn mit

$$\begin{array}{ll} \phi_{\alpha}(\mathbb{R}) & \text{Basis von } \mathcal{H}_N \\ \psi^{\lambda}(x) & \text{Basis von } \mathcal{H}_n \end{array}$$

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_{\alpha, \lambda} c_{\alpha\lambda} \phi_{\alpha}(\mathbb{R}) \psi^{\lambda}(x) \\ &= \sum_{\alpha, \lambda} c_{\alpha\lambda} \phi_{\alpha}(\mathbb{R}) d_{\mu}^{\lambda}(\mathbb{R}) \psi_{\mathbb{R}}^{\mu}(x) \\ &= \phi_{\mu}(\mathbb{R}) \end{aligned}$$

Eigenwertproblem:

$$(H - E)\psi = \sum_{\mu} (H_0 + T_R - E) \phi_{\mu}(R) \psi_{\mu}^{\wedge}(x) = 0$$

$$= \sum_{\mu} (T_R + W_{\mu}^{\wedge}(R) - E) \psi_{\mu}^{\wedge}(x) \phi_{\mu}(R)$$

Jetzt

$$T_R \psi_{\mu} \phi = \left(- \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_{R_A} \right) (\psi_{\mu} \phi)$$

$$= \psi_{\mu} T_R \phi + \underbrace{\tilde{T}_R \psi_{\mu} \phi}_{= [T_R, \psi] \phi}$$

mit

$$\tilde{T}_R \psi_{\mu} \phi = \sum_A -\frac{\hbar^2}{2M_A} [\phi \Delta_{R_A} \psi_{\mu} + 2 (\nabla_{R_A} \psi_{\mu}) (\nabla_{R_A} \phi)]$$

Falls $\nabla_{R_A} \psi_{\mu}$ klein gegen übrige Terme,

so $\tilde{T}_R \psi_{\mu}^{\wedge} \phi(R) \cong 0$

[= adiabatische Näherung, 0. Ordnung Born-Oppenheimer]

$$\rightarrow (H - E)\psi \cong \sum_{\mu} \psi_{\mu}^{\wedge}(x) (T_R + W_{\mu}^{\wedge}(R) - E) \phi_{\mu}(R) = 0$$

(Molekultheorie in adiabatischer Näherung)

Eigenfunktionen:

$$\psi_{\sigma\mu}(x, R) = \phi_{\sigma\mu}(R) \psi_{\mu}^{\wedge}(x)$$

$\sigma = (\vec{k}, \alpha)$ Quantenzahlen f. Transl. (\vec{k}),
Vibration / Rotation (α)

μ Quantenzahl f. Elektronenanregung.

n-Elektronen - Problem (Parameter R)

$$\psi_R^\dagger(x): \quad H_0(R) \psi_R^\dagger(x) = W^\dagger(R) \psi_R^\dagger(x)$$

→ minimiere $W^\dagger(R)$ bzgl. R .

N-Kern - Problem:

$$\phi_{\sigma\mu}, E_{\sigma\mu}: \quad (T_R + W^\dagger(R)) \phi_{\sigma\mu} = E_{\mu\sigma} \phi_{\sigma\mu}$$

Born-Oppenheimer - Gl.

H rotations- & translationsinvariant

→ $W(R)$ rot- & transl.-invariant

$$\sigma = (\vec{k}, \alpha) \quad E_{\mu\sigma} = \frac{k^2}{2M} + \bar{E}_{\alpha\mu}$$



$M = \sum_A M_A$, hier Elektronenmasse
berücksichtigt.

Damit Voraussetzung für Gültigkeit
der adiabatischen Näherung:

$$\bar{E}_{\mu\alpha} - \bar{E}_{\mu\alpha'} \ll \underbrace{W^\dagger(R) - W^{\dagger'}(R)}_{\text{Elektronenanregung}}$$

Kernanregung
(Vibr. / Rot.)

———— μ_3

———— μ_2

α_3 =
 α_2 =
 α_1 = ——— μ_1

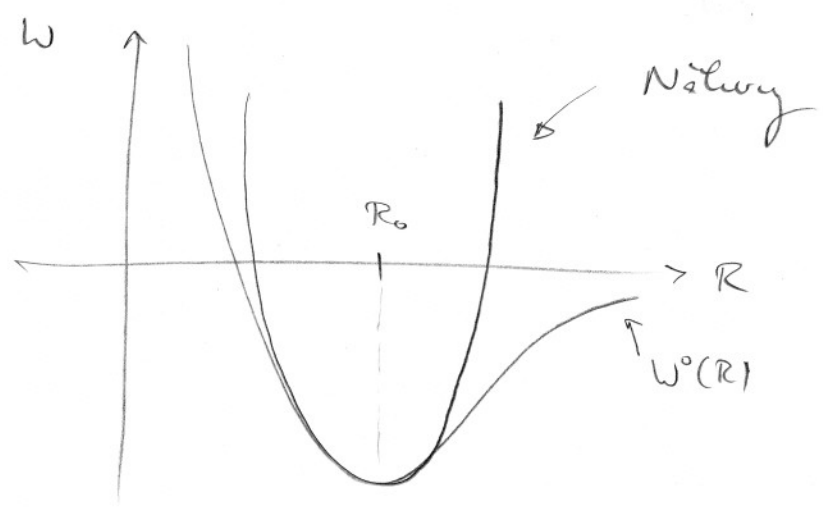
Plan:

z.B. für $N=2$ (z.B. H_2 -Molekül)

Behandlung des Kern-Problems in linearer Näherung.

$$W^0(R) = W_0 + \frac{k_0}{2Q_0^2} (R - R_0)^2 + O(R^3)$$

k_0 : Parameter in Entw. von $W^0(R)$



$$E_0 = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Elektronen-} \\ \text{bewegung}}}{W_0} + \frac{k^2}{2M} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Translation} \\ M = \sum_{A=1}^Z M_A}}{\frac{k^2}{2M}} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Vibration} \\ = \text{harm.} \\ \text{Oszillator} \\ \text{in dieser} \\ \text{Näherung}}}{E_{\text{vib}} \left(v + \frac{1}{2} \right)} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Rotation}}}{l(l+1) E_{\text{rot}}}$$

H₂⁺ - Molekül

 $\ominus \vec{x}$

Wir haben

 $\oplus \vec{R}_A$
 $\oplus \vec{R}_B$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_x - \frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{R}_B|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$$

[N.B.: Dieses Problem ist in sphäroidalen Koordinaten sogar exakt lösbar!
 siehe J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids"]

Ansatz für Wellenfunktion:

Linearkombination von H 1s - Wellenfkt.en:

$$\psi(\vec{x}) = \alpha \psi_A(\vec{x}) + \beta \psi_B(\vec{x})$$

mit

$$\psi_A(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-|\vec{x} - \vec{R}_A|/a_0}$$

normierter 1s-Zust.
um Proton A

, analog f. ψ_B

Potential symmetrisch bzgl. Mittelpunkt $\frac{\vec{R}_A + \vec{R}_B}{2}$.

→ klassifiziere nach Parität bzgl. Ebene durch diesen Punkt senkrecht auf

Achse $\vec{R}_A - \vec{R}_B$

→ $\beta = \alpha$ (gerade Parität) oder $\beta = -\alpha$ (ungerade P.)

→ $\psi_{\pm}(\vec{x}) = C_{\pm} (\psi_A(\vec{x}) \pm \psi_B(\vec{x}))$

Normierung:

$$C_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S(R)}}$$

mit "Nobellapintegral"

benutze ellipt. Koord.

$$S(R) = \int d^3x \psi_A(\vec{x}) \psi_B(\vec{x}) = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right) e^{-R/a_0}$$

wobei $R = |\vec{r}_A - \vec{r}_B|$

Dann ist der Erwartungswert von H_0 :

$$\langle H_0 \rangle_{\pm} = E_{\pm}(R) = \frac{1}{2 \pm 2S(R)} \left[\langle A | H_0 | A \rangle + \langle B | H_0 | B \rangle \pm 2 \langle A | H_0 | B \rangle \right]$$

$$= \frac{1}{1 \pm S} \left[\langle A | H_0 | A \rangle \pm \langle A | H_0 | B \rangle \right]$$

mit

$$\langle A | H_0 | A \rangle = \int \psi_A^*(\vec{x}) H_0 \psi_A(\vec{x}) d^3x \quad \checkmark \text{ Coulomb-Integral}$$

$$= E_1 + \frac{e^2}{R} - \int \psi_A^2(\vec{x}) \frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{r}_B|} d^3x$$

$$E_1 = -1Ry = -13,6 \text{ eV}$$

$$= E_1 + \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-2R/a_0}$$

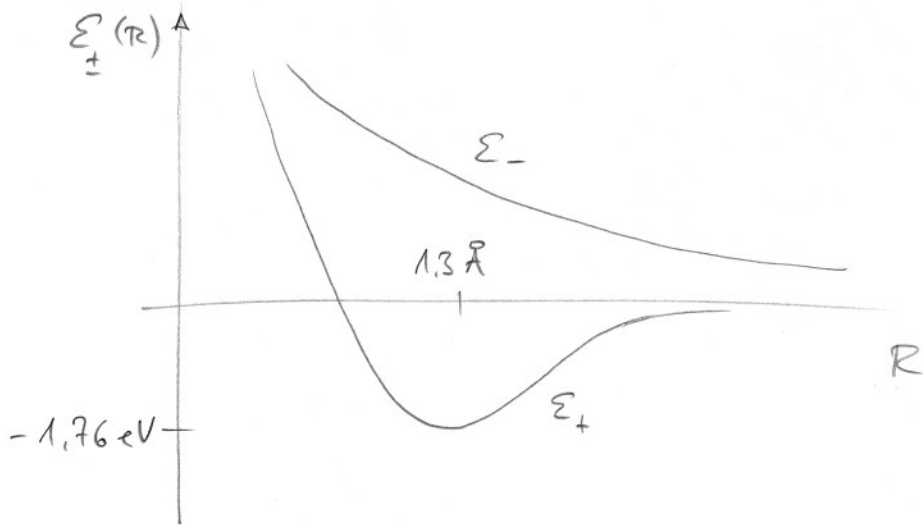
$$\langle A | H_0 | B \rangle = \int \psi_A^*(\vec{x}) H_0 \psi_B(\vec{x}) d^3x$$

$$= \left(E_1 + \frac{e^2}{R}\right) S(R) - \underbrace{\int d^3x \psi_A(\vec{x}) \psi_B(\vec{x}) \frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{r}_B|}}_{\text{Austauschintegral}}$$

"Austauschintegral"

$$= \frac{e^2}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-R/a_0}$$

Insgesamt erhält man:



Es war bei

Σ_+ : Wahrsch. zwischen den Kernen groß

Σ_- : " " " " " " klein

(sogar = 0 in Ebene in der Mitte!)

experimentell: H_2^+ : -2,79 eV bei 1,06 Å.

H₂-Molekül



Es ist

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{x_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{x_2} - \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{R}_B|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_2 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_2 - \vec{R}_B|} + \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$$

Wellenfunktion:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \psi^\pm(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \chi^\pm$$

χ^{+1} s=1 Triplett

χ^{-1} s=0 Singulett

phys. sinnvoll: $\psi^+ \chi^-$, $\psi^- \chi^+$
(Pauli-Prinzip)

Möglicher Ansatz (Molekülbahnen,
molecular orbitals)

10

für Singlett:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \underbrace{[\psi_A(\vec{x}_1) + \psi_B(\vec{x}_1)]}_{\sim \psi_+ \text{ in } H_2^+} [\psi_A(\vec{x}_2) + \psi_B(\vec{x}_2)] \frac{1}{2[1+S(R)]} \chi^-$$

[Triplet würde verschiedene Faktoren, d.h. z.B.
 $\psi_+(\vec{x}_1)$ und $\psi_-(\vec{x}_2)$, erfordern \rightarrow Energie höher]
 \uparrow
nicht bindend, s.o.

Probleme:

* $\vec{R}_A \rightarrow \vec{R}_B$ sollte He-Wellenfkt. ($Z=2$)
ergeben, gibt aber $Z=1$

* große Abstände: $|\vec{R}_A - \vec{R}_B| \rightarrow \infty$
 $\psi \sim \psi_A(\vec{x}_1)\psi_A(\vec{x}_2) + \psi_B(\vec{x}_1)\psi_B(\vec{x}_2)$
 $+ \psi_A(\vec{x}_1)\psi_B(\vec{x}_2) + \psi_B(\vec{x}_1)\psi_A(\vec{x}_2)$

sollte zwei einzelne Atome ergeben,
weil $p+H^-$ energetisch höher als das
Molekül; letzte beiden Terme ok,
erste beiden nicht!

besser Ansatz (Heitler - London - Methode)

ψ_{\pm} (+ für Singlet, - für Triplet)

$$\psi_{\pm}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}} \left[\psi_A(\vec{x}_1) \psi_B(\vec{x}_2) \pm \psi_B(\vec{x}_1) \psi_A(\vec{x}_2) \right]$$

Dann mit $|A\rangle \cong \psi_A$ etc.

$$\begin{aligned} E_{\pm}(\mathcal{R}) &= \langle H_0 \rangle_{\pm} \\ &= \frac{1}{2 \pm 2S^2} \left[\langle AB | H_0 | AB \rangle + \langle BA | H_0 | BA \rangle \right. \\ &\quad \left. \pm \langle AB | H_0 | BA \rangle \pm \langle BA | H_0 | AB \rangle \right] \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} \langle AB | H_0 | AB \rangle &= \int d^3x d^3x' \psi_A(\vec{x}) \psi_B(\vec{x}') H_0 \psi_A(\vec{x}) \psi_B(\vec{x}') \\ \langle BA | H_0 | AB \rangle &= \int d^3x d^3x' \psi_B(\vec{x}) \psi_A(\vec{x}') H_0 \psi_A(\vec{x}) \psi_B(\vec{x}') \end{aligned}$$

usw.

$$\begin{aligned} \rightarrow E_{\pm}(\mathcal{R}) &= \frac{1}{1 \pm S^2} \left[\langle AB | H_0 | AB \rangle \pm \langle BA | H_0 | AB \rangle \right] \\ &= 2E_1 + \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2} \end{aligned}$$

mit Coulomb-Energie Q ("Direktterm")

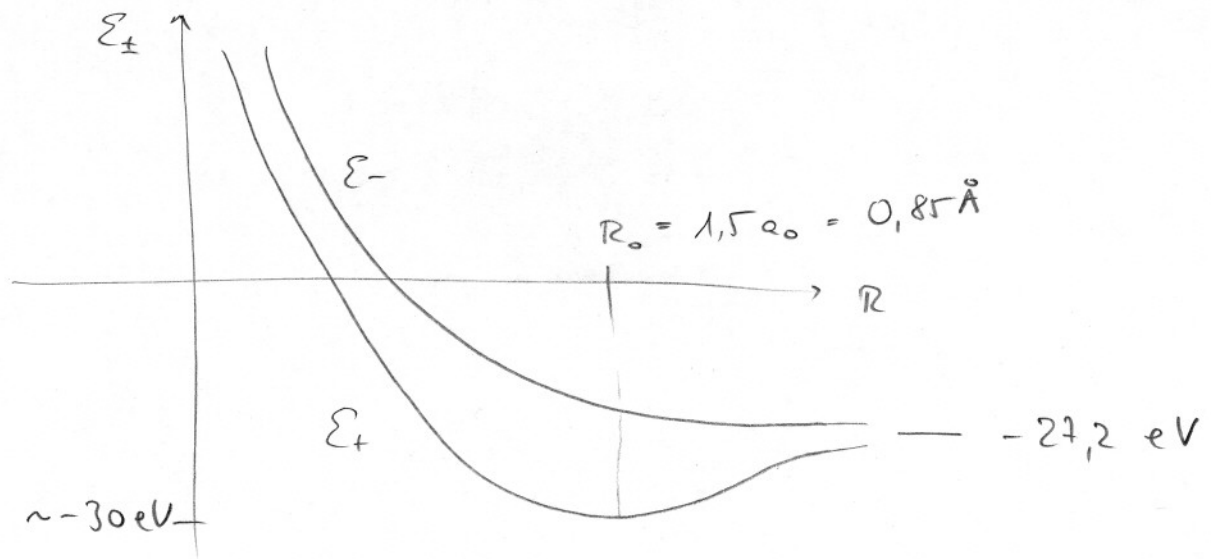
$$Q = \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_A^2(\vec{x}_1) \psi_B^2(\vec{x}_2) * \left[\frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_2 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{R}_B|} \right] + \frac{e^2}{\mathcal{R}}$$

und "Austausch-Energie" A

$$\mathcal{R} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$$

$$A = S^2 \frac{e^2}{\mathcal{R}} + \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_A(\vec{x}_1) \psi_B(\vec{x}_1) \psi_A(\vec{x}_2) \psi_B(\vec{x}_2) * \left[\frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_2 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{R}_B|} \right]$$

Alles zusammen erhalten wir



Bindungsenergie $\Delta \epsilon_{\pm}(R) = \epsilon_{\pm}(R) - \epsilon_{\pm}(\infty)$
ist am Minimum:

$$\Delta \epsilon_+(R_0) = -2,68 \text{ eV}$$

$$R_0 = 1,5 a_0 = 0,85 \text{ \AA}$$

Experimentell:

$$\Delta \epsilon = -4,75 \text{ eV}$$

$$\text{bei } R_0 = 1,3 a_0 = 0,74 \text{ \AA}$$

Beachte Symmetrie:

f_+ hat hohe Wahrsch. für e^- zwischen den Kernen, f_- nicht.

→ ϵ_+ hat Minimum (= ist bindend),
 ϵ_- nicht.

Rotations- und Vibrationsenergie

am Beispiel zweiatomiger Moleküle,
z.B. H_2 .

Kern-Problem:

$$[T_R + W^{\dagger}(R)] \phi_{\sigma} = E_{\sigma} \phi_{\sigma}$$

mit $\sigma = (\vec{k}, v, l)$,

$$E_{\sigma} = \underbrace{W_0}_{\substack{\uparrow \\ \text{Elektronen}}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{4M}}_{\substack{\uparrow \\ \text{Translation}}} + E_{\text{vib}} \underbrace{\left(v + \frac{1}{2}\right)}_{\substack{\uparrow \\ \text{Vibration}}} + l(l+1) \underbrace{E_{\text{rot}}}_{\substack{\uparrow \\ \text{Rotation}}}$$

(hier $M = \text{Protonenmasse}$)

Rotation

Zwei Freiheitsgrade, da Rotation um Molekülachse nicht möglich

$$\rightarrow \frac{L_x^2 + L_y^2}{2I} = \frac{\vec{L}^2 - L_z^2}{2I} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

\uparrow
 $L_z = 0$

mit Trägheitsmoment

$$I = \frac{MR^2}{2}$$

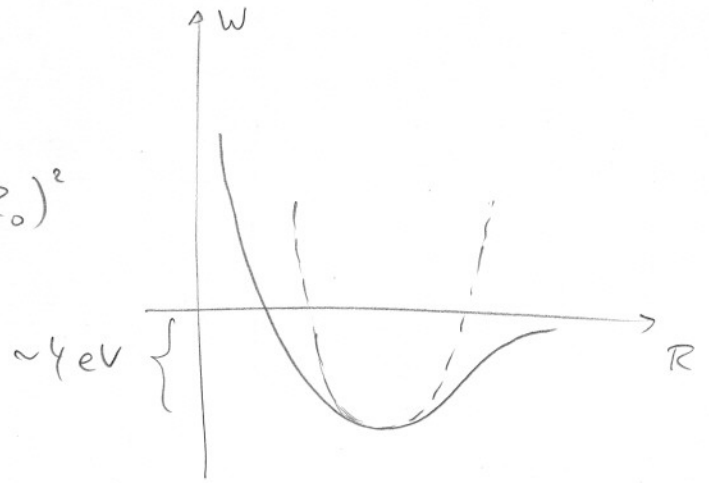
mit $R \approx 2a_0$

$$\rightarrow E_{\text{rot}} \approx \frac{m}{M} E_{\text{elektr.}} \sim \frac{1}{100} \text{ eV}$$

Vibration

$$W^{\circ}(R) \approx W_0 + \frac{k_0}{a_0^2} (R - R_0)^2$$

$$\rightarrow E_{\text{vib}} \approx \frac{1}{5} \text{ eV}$$

Zusammen:

$$E = W_0 + \frac{k^2}{4\pi} + \left(\nu + \frac{1}{2}\right) E_{\text{vib}} + l(l+1) E_{\text{rot}}$$

$$\sim \frac{1}{5} \text{ eV} \qquad \qquad \qquad \sim \frac{1}{100} \text{ eV}$$

Spektrum: