

1. Born-Oppenheimer Näherung

Zur quantenmechanischen Beschreibung eines Moleküls verwenden wir den Hamilton Operator

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}, \quad (1)$$

wie in den Vorlesungsnotizen, wobei $T_e = \sum_i p_i^2/(2m)$ und $T_N = \sum_\alpha P_\alpha^2/(2M_\alpha)$ die kinetischen Energien der Elektronen resp. der Kerne darstellen. V_{ee} beschreibt die Coulomb Wechselwirkung zwischen den Elektronen, V_{eN} die Coulomb Anziehung zwischen den positiv geladenen Kernen und den Elektronen und V_{NN} die Coulomb Abstossung unter den Kernen. Wir bezeichnen die Koordinaten der Elektronen kollektiv mit r und die Koordinaten der Kerne kollektiv mit R . Wir lösen nun dieses Problem, indem wir zuerst T_N , die kinetische Energie der Kerne, weglassen und finden die Lösungen φ_n für das vereinfachte Schrödinger Problem:

$$\{T_e + V_{ee}(r) + V_{eN}(r, R)\}\varphi_n(r, R) = [\epsilon_n(R) - V_{NN}(R)]\varphi_n(r, R), \quad (2)$$

wobei $\epsilon_n = \epsilon_n(R)$ den elektronischen Energieeigenwert bezeichnet (inkl. V_{NN}). Da die Kernpositionen R als Parameter im Potential auftauchen, hängt ϵ_n von R ab. Die Lösungen von (2) bilden eine vollständige orthonormale Basis, in der wir nun die r-Abhängigkeit der allgemeine Lösung Ψ des Schrödingerproblems (1): $\hat{H}\Psi = E\Psi$ entwickeln können:

$$\Psi(r, R) = \sum_n \Phi_n(R)\varphi_n(r, R) \quad (3)$$

- a) Das Ziel ist nun, eine neue, vereinfachte Schrödingergleichung für die Kern-Wellenfunktionen $\Phi_n(R)$ zu finden. Setze dazu (3) in $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ein und verwende dabei, dass (2) gilt. Multipliziere von links mit $\varphi_m^*(r, R)$, integriere über die Elektronpositionen r und verwende dabei die Orthogonalität der Lösungen von (2): $\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{nm}$. Verwende nun die Identität $\nabla^2(\Phi\varphi) = (\nabla^2\Phi)\varphi + 2\nabla\Phi \cdot \nabla\varphi + \Phi\nabla^2\varphi$ um den Term $T_N = \sum_\alpha -\hbar^2\nabla_{R_\alpha}^2/(2M_\alpha)$ umzuformen. Schreibe nun die resultierende Gleichung für die Φ_n in der Form:

$$\{T_N + \epsilon_n(R)\}\Phi_n(R) = E\Phi_n(R) - \sum_m A_{nm}\Phi_m(R) \quad (4)$$

und gib an, was man für $A_{nm}\Phi_m(R)$ erhält. Dieser Term mischt verschiedene n und m und somit verschiedene elektronische Wellenfunktionen φ in Ψ .

Nun wollen wir den A_{nm} Term abschätzen und zeigen, dass er in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Der kleine Parameter hier ist $(m/M)^{(1/4)}$, und wir wollen alle höheren Potenzen in (m/M) vernachlässigen.

- b) Schreibe den Term $\nabla_R^2 \varphi_m$ unter Verwendung $\nabla_{R_\alpha} \sim \nabla_r$ (Warum gilt das?) um und führe einen Faktor (m/M) ein. Warum kann dieser Term vernachlässigt werden?
- c) Nun zum anderen Term, der $\nabla_{R_\alpha} \Phi_m(R) \cdot \nabla_{R_\alpha} \varphi_m(r, R)$ enthält. Wir verwenden nun, dass Φ_m die Form einer harmonischen Oszillator Wellenfunktion hat: $\Phi_m \propto \exp[-(R - R_0)^2 M \omega / (2 \hbar)]$ und berechne $\nabla_R \Phi_m$. Schreibe $\delta = R - R_0$, wobei δ die typische Auslenkung der Kerne ist, und ω die typische Kernvibrationsfrequenz. Verwende nun $\delta |\nabla_R \varphi_m| \sim \varphi_m$ (Warum gilt das?). Somit ist der gesamte Term $\propto \hbar \omega$, die typische Kernvibrationsenergie. Von welcher Ordnung in (m/M) ist die Kernvibrationsenergie (aus Vorlesung)? Kann der Term vernachlässigt werden?
- d) Was bedeutet nun die Tatsache, dass der Mischterm A_{nm} Term vernachlässigt werden kann für die Wellenfunktion Ψ ?

2. H_2^+ Wasserstoffmolekulation

Berechne wie in der Vorlesung skizziert die Energieerwartungswerte $\langle H \rangle_\pm = \langle \psi_\pm | H | \psi_\pm \rangle = \epsilon_\pm(R)$ und zeichne diese als Funktion von R . Als Zwischenschritte dazu, berechne das Überlapp Integral $S(R)$, und das Coulomb- und Austauschintegral. Hinweis: Diese Integrale berechnen sich sehr einfach in elliptischen Koordinaten, wie z.B. in Demtröder angegeben (Seite 280).

3. Matrixbeschreibung von Molekülen

Wir verwenden wieder die Linearkombination der Atomorbitale $\phi_1(\vec{r})$ und $\phi_2(\vec{r})$ als Variationsansatz,

$$\psi(\vec{r}) = a_1 \phi_1(\vec{r}) + a_2 \phi_2(\vec{r}), \quad (5)$$

und berechnen den Erwartungswert der Energie

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | H | \psi \rangle = \int \psi^*(\vec{r}) H \psi(\vec{r}) dV \\ &= a_1^* a_1 H_{11} + a_1^* a_2 H_{12} + a_2^* a_1 H_{21} + a_2^* a_2 H_{22}, \end{aligned} \quad (6)$$

wobei wir verwendet haben, dass a_1 und a_2 Konstanten sind und $H_{ij} = \int \phi_i^*(\vec{r}) H \phi_j(\vec{r}) dV$. In Matrixschreibweise ergibt dies:

$$E = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* \end{pmatrix} \underbrace{\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}}_{\hat{H}} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

- (a) Wenn die Distanz zwischen den Protonen d gross ist, kann das Elektron nicht von Proton 1 zu Proton 2 hüpfen. Was bedeutet dies für die Matrixelemente von \hat{H} ? Was sind die Eigenwerte und Eigenvektoren von \hat{H} ?

Für kleines d ist das Austauschintegral zwischen $\phi_1(\vec{r})$ und $\phi_2(\vec{r})$ nicht null. Wir definieren $-t \equiv H_{12}$ ($= H_{21}$ da wir reelle Atomorbitale annehmen), und $E_1 \equiv H_{11}$ resp. $E_2 \equiv H_{22}$. Falls beide Atome identisch sind, gilt $E_1 = E_2 \equiv E_0$. Für das H_2^+ -Molekül ist $t > 0$.

- (b) Wie sieht nun \hat{H} aus, und was sind seine Eigenwerte und Eigenvektoren? Was ist die physikalische Bedeutung der gefundenen Eigenwerte?

Betrachte nun \hat{H} für *verschiedene* Atome 1 und 2, d.h. $E_1 \neq E_2$. Wir wählen $E_1 > E_2$, und nehmen wieder an, dass $t > 0$ ist.

- (c) Berechne die Eigenwerte von \hat{H} .

- (d) Nehme an, dass das Austauschintegral t klein ist im Vergleich mit $E_1 - E_2$: $t \ll E_1 - E_2$. Bring die Eigenwerte auf die Form $E_{1,2} \pm \delta$, wobei δ klein ist.
Hinweis: $(E_1 + E_2)^2 - 4E_1E_2 = (E_1 - E_2)^2$.

- (e) Schreibe, wieder unter Verwendung von $t \ll E_1 - E_2$, die Eigenvektoren in der Form

$$v_1 \approx \begin{pmatrix} 1 \\ \eta \end{pmatrix}, \quad v_2 \approx \begin{pmatrix} \eta \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

wobei η klein ist.

- (f) Wie gross ist die Wahrscheinlichkeit dass das Elektron sich im Eigenzustand mit der tiefsten Energie befindet? Welcher Bindungsart entspricht diese Situation?