

### 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  $\varphi_n$  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  $\epsilon_n$  von  $R$  ab. Die Lösungen von (2) bilden eine vollständige orthonormale Basis, in der wir nun die r-Abhängigkeit der allgemeine Lösung  $\Psi$  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  $\Phi_n$  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  $\varphi$  in  $\Psi$ .

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  $\Phi_m$  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  $\delta$  die typische Auslenkung der Kerne ist, und  $\omega$  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  $\Psi$ ?

## 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  $\text{H}_2^+$ -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  $\delta$  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  $\eta$  klein ist.

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