

# Moleküle (chemische Bindung)

Literatur: z.B. Gaborowicz  
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. Kompositionen

2. Schritt (N-Kern-Problem)

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

Voraussetzung für Gültigkeit d. adiabatischen Näherung:

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

(Vibr., Rot.)

Zum Elektronenproblem:

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

↑  
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. Elektronenanzahl.

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:

$$\begin{aligned} (H - E)\psi &= \sum_f (H_0 + T_R - E) \phi_f(R) \psi_f^*(x) = 0 \\ &= \sum_f (T_R + W_f^* - E) \psi_f^*(x) \phi_f(R) \end{aligned}$$

Jetzt

$$\begin{aligned} T_R \psi &= \left( - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_{R_A} \right) (\psi_R \phi) \\ &= \psi_R T_R \phi + \underbrace{\tilde{T}_R \psi_R \phi}_{= [T_R, \psi] \phi} \end{aligned}$$

Mit

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

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

$$\text{So } \tilde{T}_R \psi_R^* \phi(R) \cong 0$$

[ $\cong$  adiabatische Näherung, 0. Ordnung Born-Oppenheimer]

$$\rightarrow \boxed{(H - E)\psi \cong \sum_f \psi_f^*(x) (T_R + W_f^*(R) - E) \phi_f(R) = 0}$$

(Molekultheorie in adiabatischer Näherung)

Eigenfunktionen:

$$\psi_{\sigma_f}(x, R) = \phi_{\sigma_f}(R) \psi_f^*(x)$$

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

$f$  Quantenzahl f. Elektronenanregung.

n-Elektronen - Problem (Parameter R)

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

→ minimiere  $W^\dagger(R)$  bzgl  $R$ .

N-Kern - Problem

$$\phi_{\sigma\tau}, E_{\sigma\tau} : \left[ (T_R + W^\dagger(R)) \phi_{\sigma\tau} = E_{\mu\sigma} \phi_{\sigma\tau} \right]$$

Born-Oppenheimer - Gl.

H rotations- & translationsinvariant

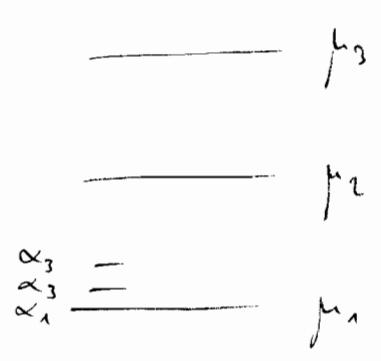
→  $W(R)$  rot- & transl.-invariant

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

↑  
 $M = \sum_A M_A$  hier Elektronenmasse vernachlässigt

Damit Voraussetzung für Gültigkeit der adiabatischen Näherung

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



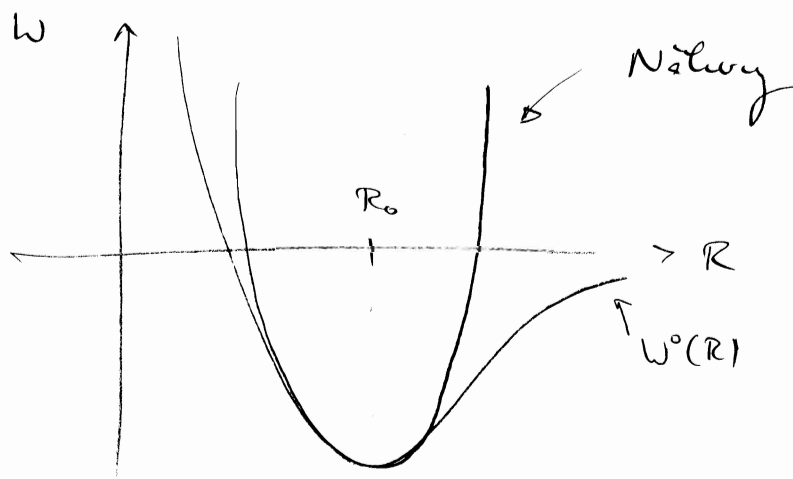
Plan:

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  $W^0(R)$



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

# H<sub>2</sub><sup>+</sup> - Molekül

 $\ominus \vec{x}$ 

Wir haben

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

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

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

Ausatz 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  $\int \psi_B$

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 "Laplaceintegral" 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  $H_0$

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

mit

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

$$\begin{aligned} &= E_1 + \frac{e^2}{R} - \int \psi_A^2(\vec{x}) \frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{r}_B|} d^3x \\ E_1 = -1Ry &\rightarrow \\ = -13,6 \text{ eV} & \quad = E_1 + \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-2R/a_0} \end{aligned}$$

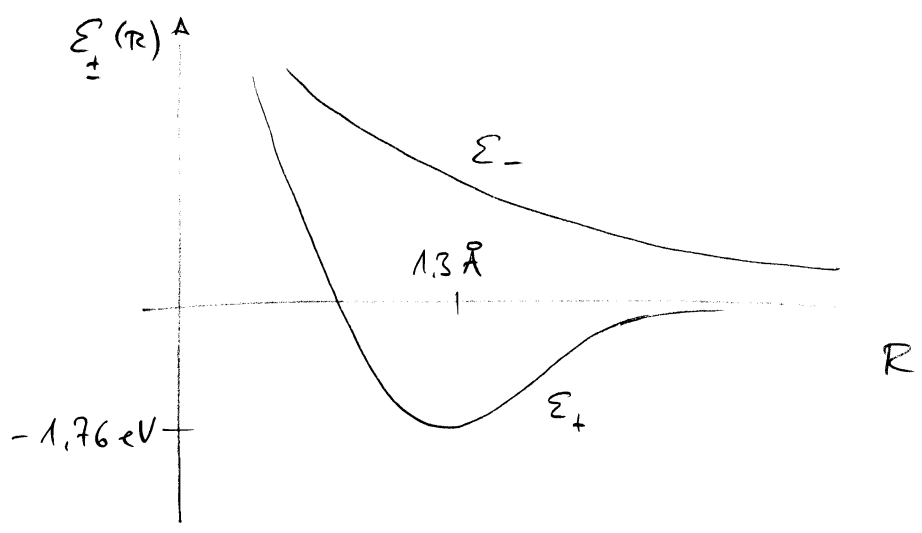
$$\langle A | H_0 | B \rangle = \int \psi_A^*(\vec{x}) H_0 \psi_B(\vec{x}) d^3x$$

$$\begin{aligned} &= \left(E_1 + \frac{e^2}{R}\right) S(R) - \underbrace{\int d^3x \psi_A(\vec{x}) \psi_B(\vec{x}) \frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{r}_B|}}_{= \frac{e^2}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-R/a_0}} \end{aligned}$$

"Austauschintegral"



Insgesamt erhält man:



Es war bei

$E_+$ : Wahrsch. zwischen den Kernen groß

$E_-$ : " " " " " " klein

(sogar = 0 in Ebene in der Mitte')

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

H<sub>2</sub>-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:

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

$\chi^{+1} \equiv S=1$   
Triplet

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

$\chi^{-1} \equiv S=0$   
Singulett

Möglicher Ansatz (Molekülorbitale,  
molecular orbitals)

für Singlett:

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

[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)

$\psi_{\pm}$  (+ 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

$$\rightarrow E_{\pm}(\mathcal{R}) = \frac{1}{1 \pm S^2} \left[ \langle AB | H_0 | AB \rangle \pm \langle BA | H_0 | AB \rangle \right]$$

$$= 2 \varepsilon_1 + \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2}$$

mit Coulomb - Energie  $Q$  ("Direct term")

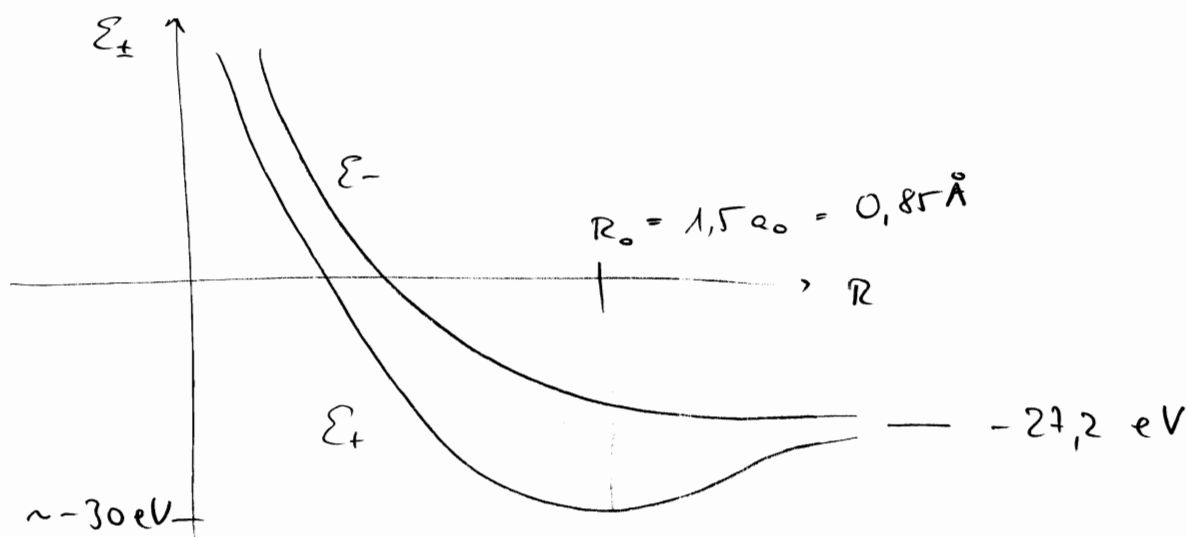
$$\begin{aligned} Q &= \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_A^2(\vec{x}_1) \psi_B^2(\vec{x}_2) * \\ &\quad * \left[ \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_2 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{R}_B|} \right] + \frac{e^2}{\mathcal{R}} \end{aligned}$$

und "Austausch - Energie"  $A$

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

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

Alles zusammen erhalten wir



Bei dem geringsten  $\Delta E_{\pm}(R) = E_{\pm}(R) - E_{\pm}(\infty)$   
ist am Minimum:

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

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

Experimentell:

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

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

Beachte Symmetrie:

$\psi_{+}$  hat hohe Wahrsch. für  $e^{-}$  zwischen den Kernen,  $\psi_{-}$  nicht.

→  $E_{+}$  hat Minimum (= ist bindend),  
 $E_{-}$  nicht.

## Rotations- und Vibrationsenergie

am Beispiel zweiatomiger Moleküle,  
z.B.  $H_2$

Kern-Problem

$$[T_R + W^T(R)] \phi_\sigma = E_\sigma \phi_\sigma$$

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

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

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

## Rotation

Zwei Freiheitsgrade, da Rotation um  
Molekülachse nicht möglich

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

$\uparrow$   
 $L_z = 0$

mit Trägheitsmoment

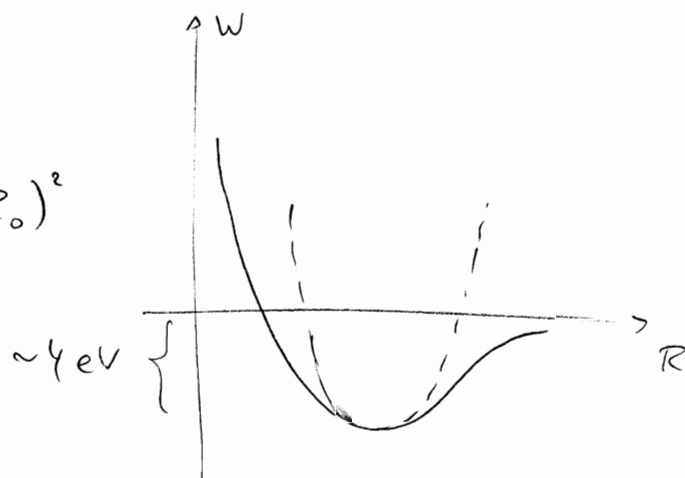
$$I = \frac{MR^2}{2} \quad \text{mit } R \approx 2a_0$$

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

## 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:

