

TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

Irene Burghardt (burghardt@chemie.uni-frankfurt.de)

Praktikumsbetreuung:

Robert Binder (rbinder@theochem.uni-frankfurt.de)

Madhava Niraghatam (niraghatam@chemie.uni-frankfurt.de)

Wjatscheslaw Popp (wpopp@theochem.uni-frankfurt.de)

Vorlesung: Di 10h-12h, Fr 9h-10h

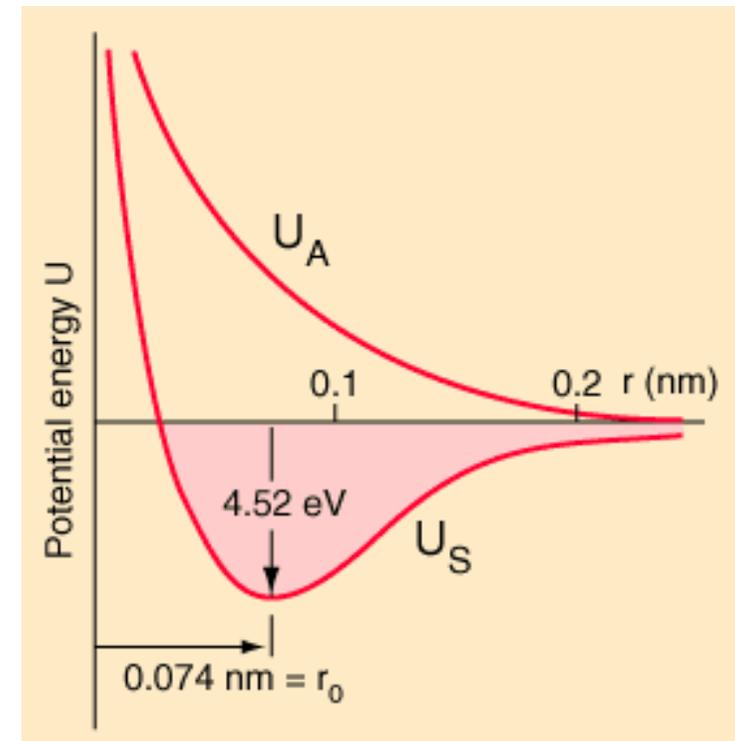
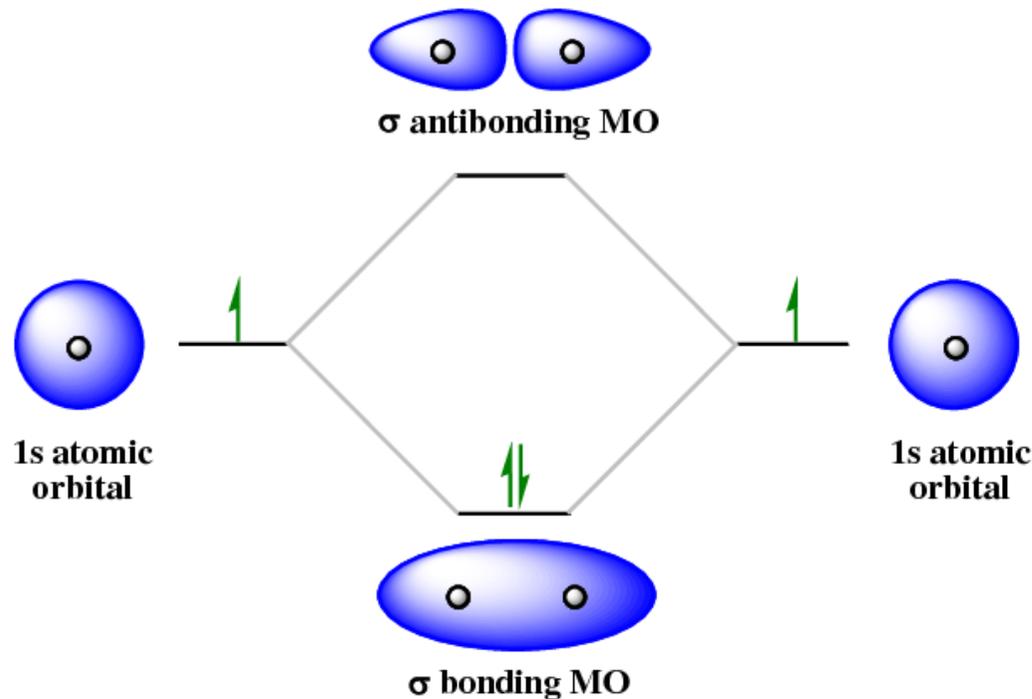
Übungen: Fr 10h-11h

Web site: <http://www.theochem.uni-frankfurt.de/TC1>

Überblick: H, H₂⁺, He

- H: 1 Elektron, 1 Kern – analytische Lösung
- H₂⁺: 1 Elektron, 2 Kerne – analytische Lösung
(im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung)
daneben: LCAO-MO Näherungslösung
- He: 2 Elektronen, 1 Kern – keine analytische Lösung
wg. Elektron-Elektron Wechselwirkung

Moleküle = wechselwirkende Atome



- MO's = bindende und nicht-bindende Kombinationen von Atomorbitalen
- MO's & ihre Energie verändern sich als Funktion des Kernabstands!

Allgemeiner molekularer Hamilton-Operator

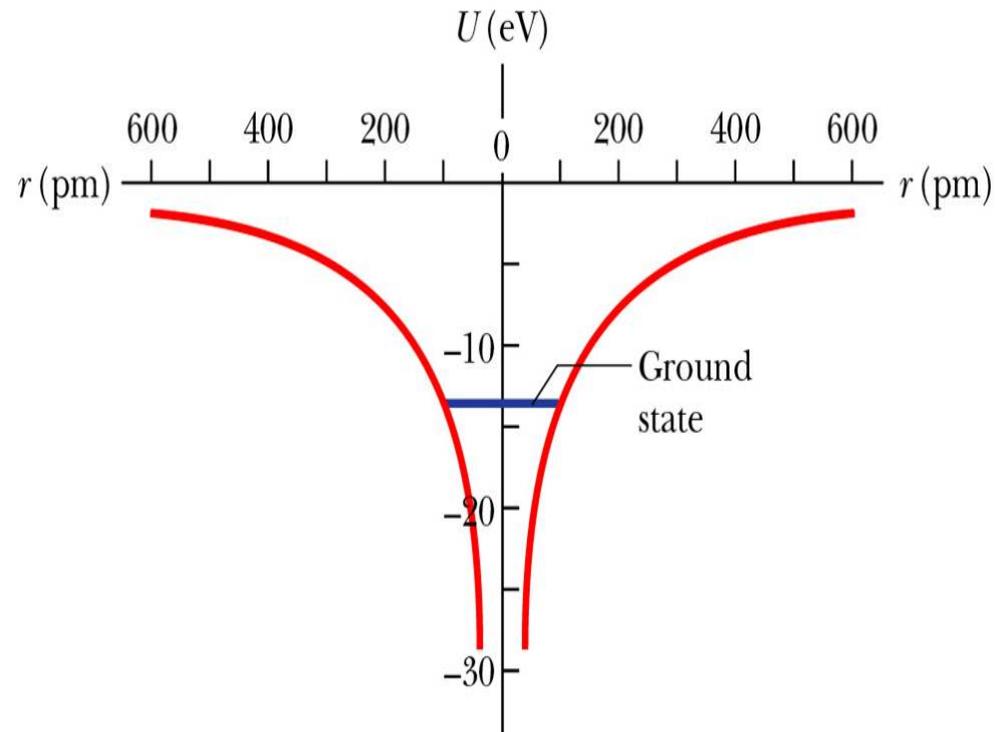
N Elektronen, M Kerne:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \right\}$$

Zwei Probleme:

- **Elektronen und Kerne gleichermassen zu behandeln**
- **Wechselwirkungsterme (z.B. Elektron-Elektron) nicht vernachlässigbar**

Zur Erinnerung: Coulomb-Potential



- Wechselwirkung der Ladungen $-e$ und Ze : $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$
 $\epsilon_0 = 8.85410^{-12}$ As/Vm (elektrische Feldkonstante)
- NB: Problem früher Atommodelle: Elektron kollabiert in den Kern . . .

Born-Oppenheimer Näherung



Max Born Robert Oppenheimer

1927

№ 20

ANNALEN DER PHYSIK VIERTE FOLGE. BAND 84

1. *Zur Quantentheorie der Molekeln;* *von M. Born und R. Oppenheimer*

Es wird gezeigt, daß die bekannten Anteile der Terme einer Molekel, die der Energie der Elektronenbewegung, der Kernschwingungen und der Rotationen entsprechen, systematisch als die Glieder einer Potenzentwicklung nach der vierten Wurzel des Verhältnisses Elektronenmasse zu (mittlerer) Kernmasse gewonnen werden können. Das Verfahren liefert u. a. eine Gleichung für die Rotationen, die eine Verallgemeinerung des Ansatzes von Kramers und Pauli (Kreisel mit eingebautem Schwungrad) darstellt. Ferner ergibt sich eine Rechtfertigung der von Franck und Condon angestellten Betrachtungen über die Intensität von Bandenlinien. Die Verhältnisse werden am Beispiel der zweiatomigen Molekeln erläutert.

- Entwicklung nach Ordnungen des Massenverhältnisses $m/M \sim 1/1836$ ₆

Elektronischer Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_{\text{el}}$$

$$\hat{H}_{\text{el}} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \right\}$$

- zunächst wird die kinetische Energie der Kerne vernachlässigt (“festgehaltene Kerngeometrie”)
- \hat{H}_{el} hängt allerdings durch die Coulombwechselwirkungen von den Kernkoordinaten ab

Born-Oppenheimer: Elektronische Schrödingergleichung

Konzept: adiabatische Separierbarkeit (schnelle Elektronen vs. langsame Kerne)

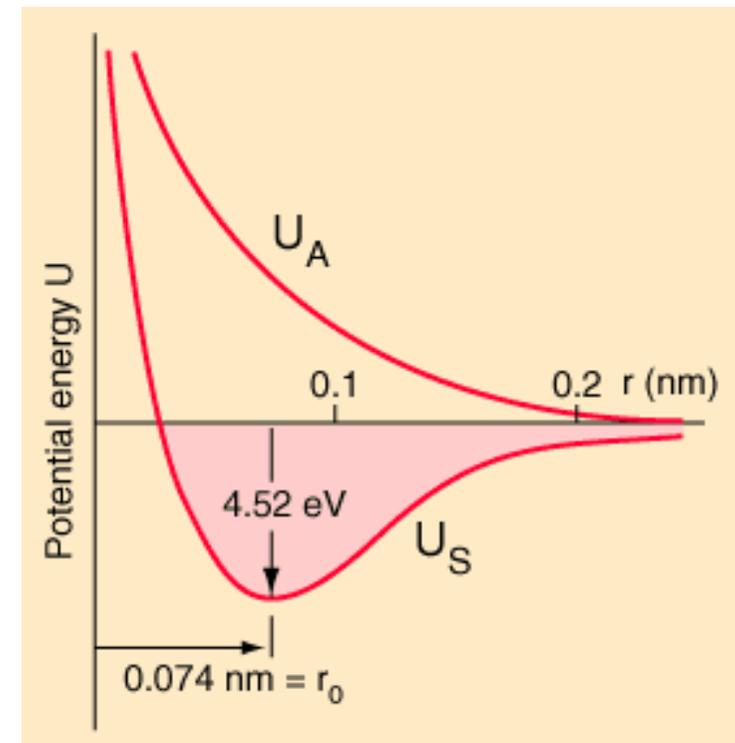
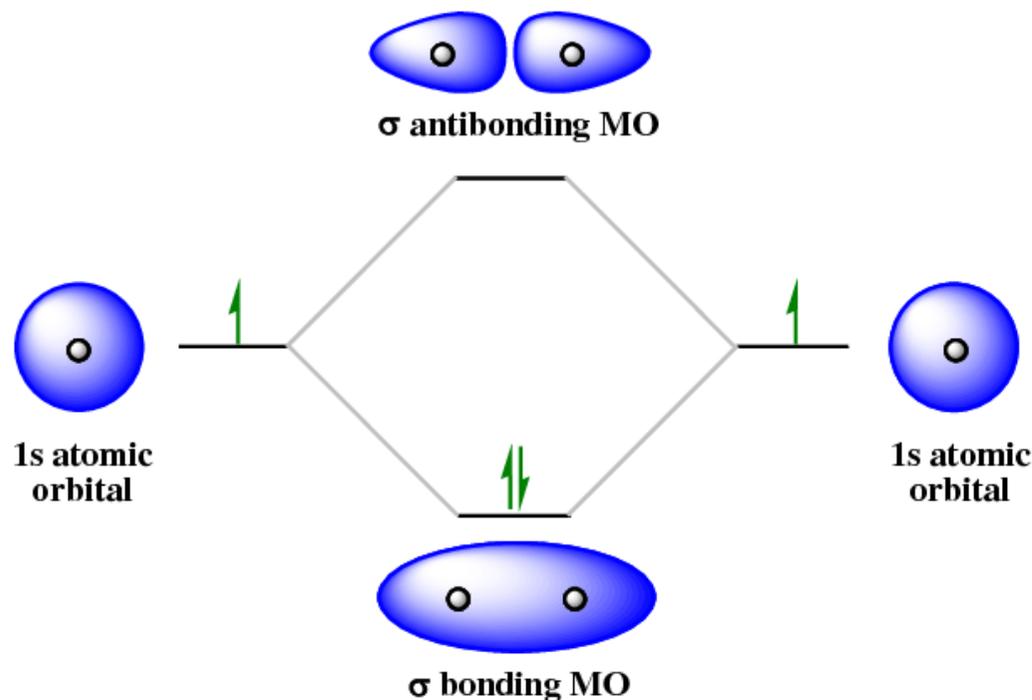
$$\begin{aligned}\hat{H}_T &= \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_N + \hat{V}_{eN} \\ &= \hat{T}_N + \hat{H}_{\text{el}}\end{aligned}$$

Zunächst Lösung der elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{\text{el}}\psi_n(r_{\text{el}}|\mathbf{R}) = \epsilon_n(\mathbf{R})\psi_n(r_{\text{el}}|\mathbf{R})$$

- Die Eigenwerte $\epsilon_n(\mathbf{R})$ hängen **parametrisch** von den Kernkoordinaten ab: Born-Oppenheimer Flächen

MO's & Eigenwerte: Parametrische Abhängigkeit vom Kernabstand



- die elektronischen Eigenwerte & Eigenfunktionen sind Funktionen des Kernabstands (“parametrische Abhängigkeit”)

Born-Oppenheimer, Forts.

Unter der Annahme, dass die Gesamtwellenfunktion (f. Elektronen + Kerne) wie folgt gegeben ist:

$$\Psi_T(r_{\text{el}}, R) = \psi_n(r_{\text{el}}|R)\chi_n(R)$$

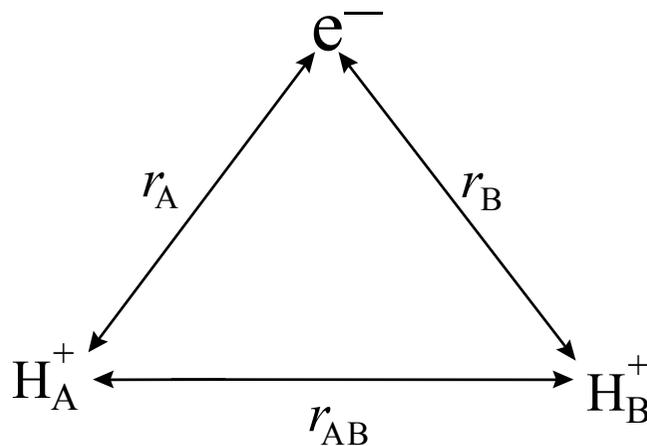
erhalten wir eine Schrödingergleichung für die Kernwellenfunktion $\chi_n(R, t)$ auf der n ten Born-Oppenheimer Potentialfläche:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 + \epsilon_n(R)\right)\chi_n = E\chi_n$$

- Damit ist das Gesamtproblem in zwei Schrödingergleichungen separiert worden:

$$\hat{H}_{\text{el}}\psi_n(r_{\text{el}}|R) = \epsilon_n(R)\psi_n(r_{\text{el}}|R) \quad ; \quad \left(\hat{T}_N + \epsilon_n(R)\right)\chi_n = E\chi_n$$

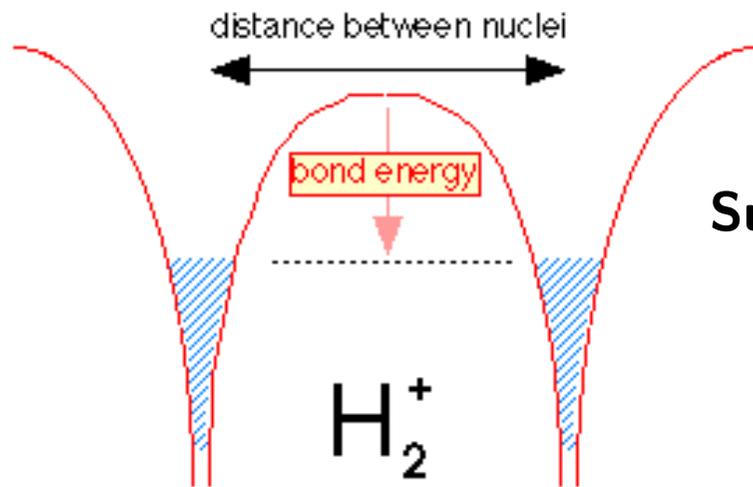
Wasserstoffmolekölion (in Born-Oppenheimer-Näherung)



$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ -\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{r_{AB}} \right\} \equiv \hat{T}_e + \hat{V}_{eA} + \hat{V}_{eB} + \hat{V}_{AB}$$

- das Wasserstoffmolekölion H_2^+ ist das **einzigste Molekül, dessen Schrödingergleichung exakt gelöst werden kann**
- weiter unten betrachten wir eine einfachere LCAO-MO Näherungslösung

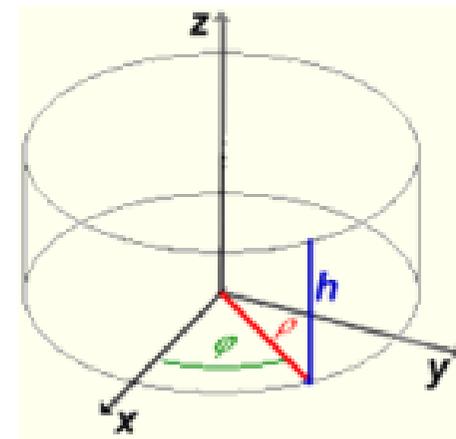
Nur 1 Elektron – aber kompliziertes Potential!



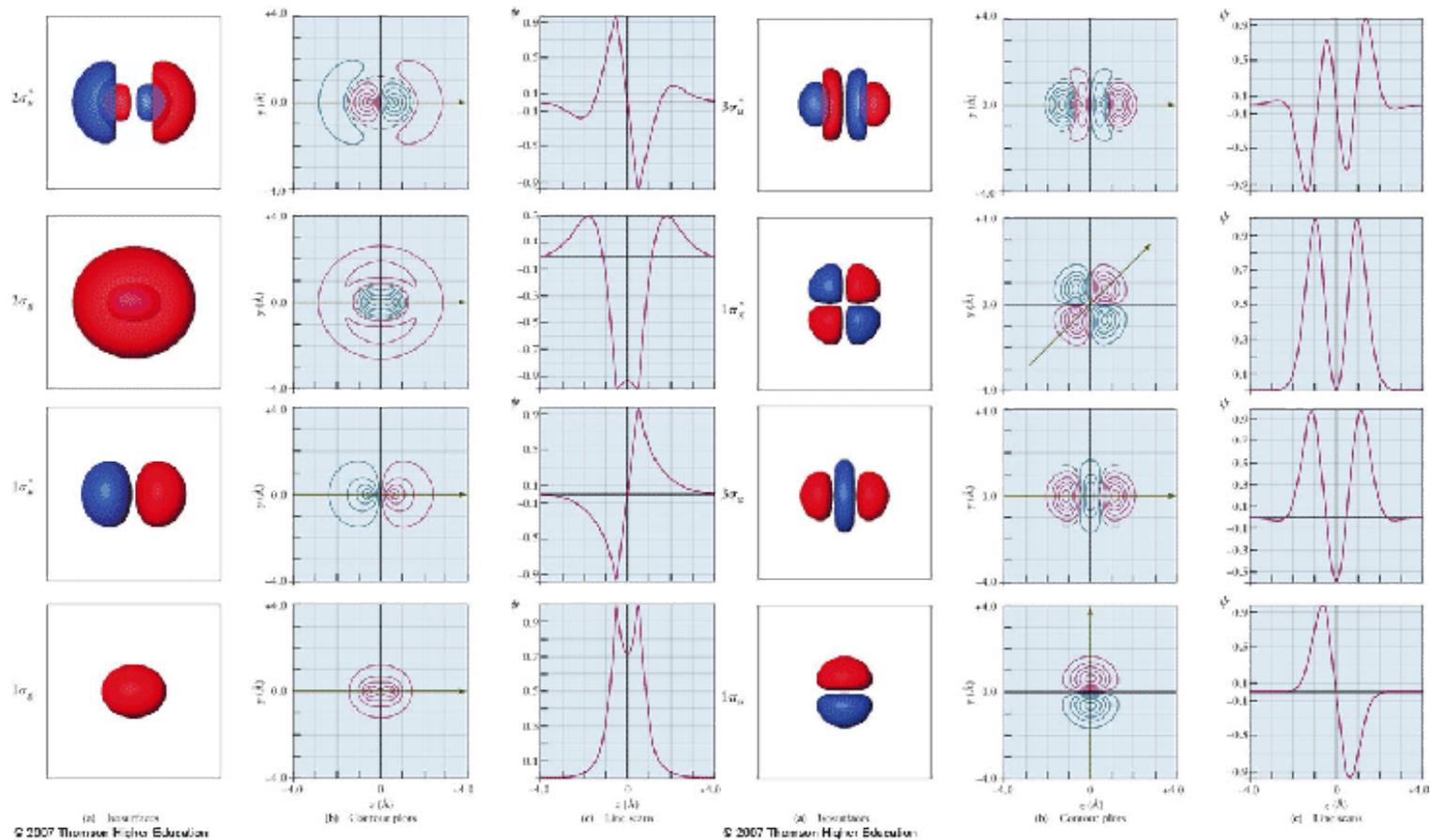
Summe zweier Coulomb-Potentiale

Exakte Lösung in zylindrischen Koordinaten:

$$x = \rho \cos\phi, \quad y = \rho \sin\phi, \quad z = z$$



Wasserstoffmolekulation: exakte Lösung



<http://www.nyu.edu/classes/tuckerman/adv.chem/lectures/lecture-13/node3.html>

Orbitale: $1\sigma_g$, $1\sigma_u^*$, $2\sigma_g$, $2\sigma_u^*$, $1\pi_u$, $3\sigma_g$, $1\pi_g^*$, $3\sigma_u^*$

Winkelabhängiger Teil der Wellenfunktion

$$\psi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

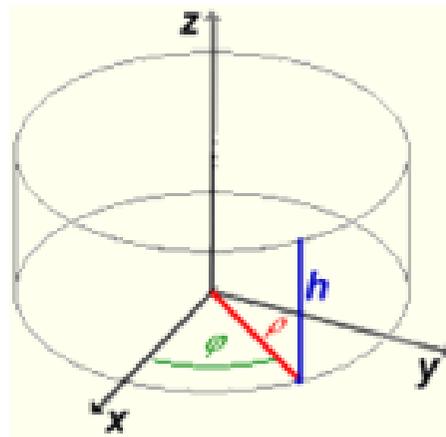
exakt wie das Teilchen auf einem Ring (Drehimpuls entlang der z -Achse):

$m = 0$ — σ -Orbitale

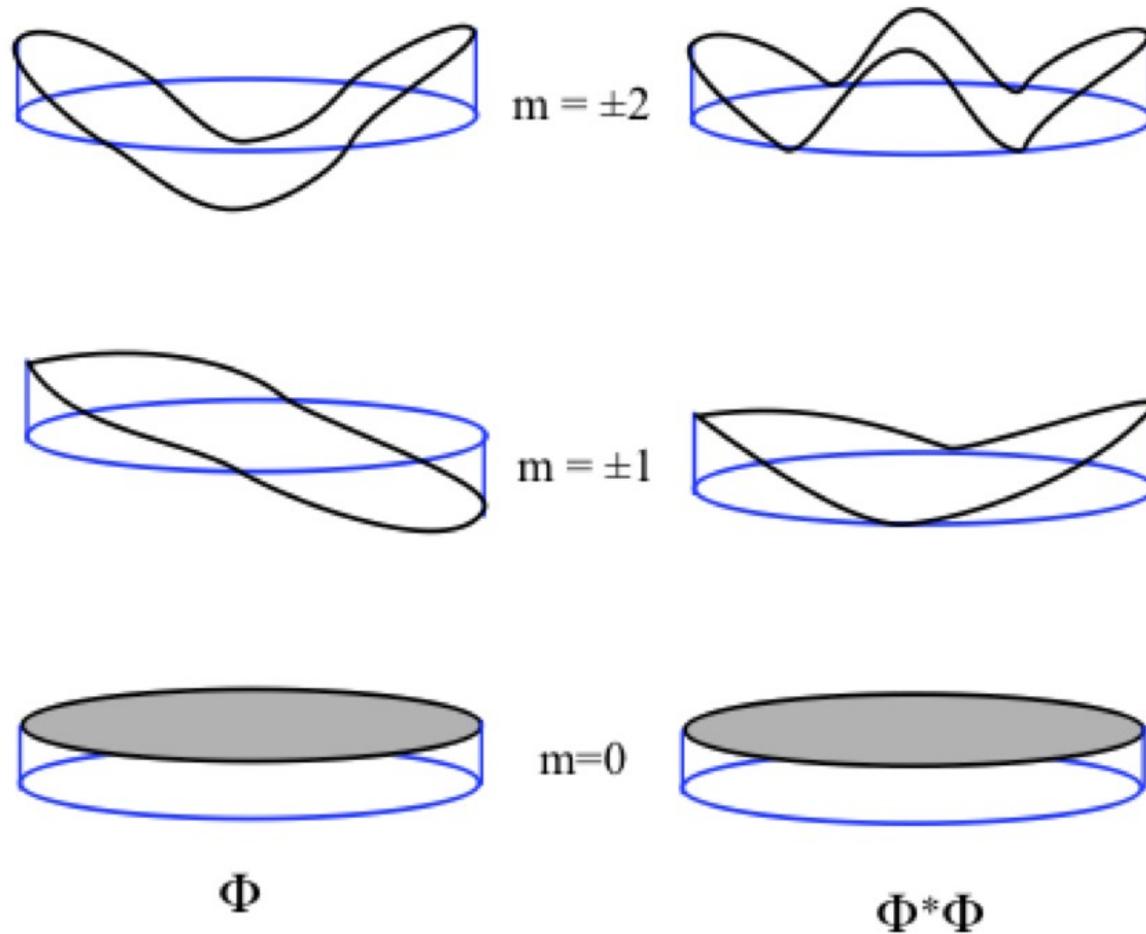
$m = 1$ — π -Orbitale

$m = 2$ — δ -Orbitale

$m = 3$ — ϕ -Orbitale



Quantenteilchen auf einem Ring: Eigenfunktionen



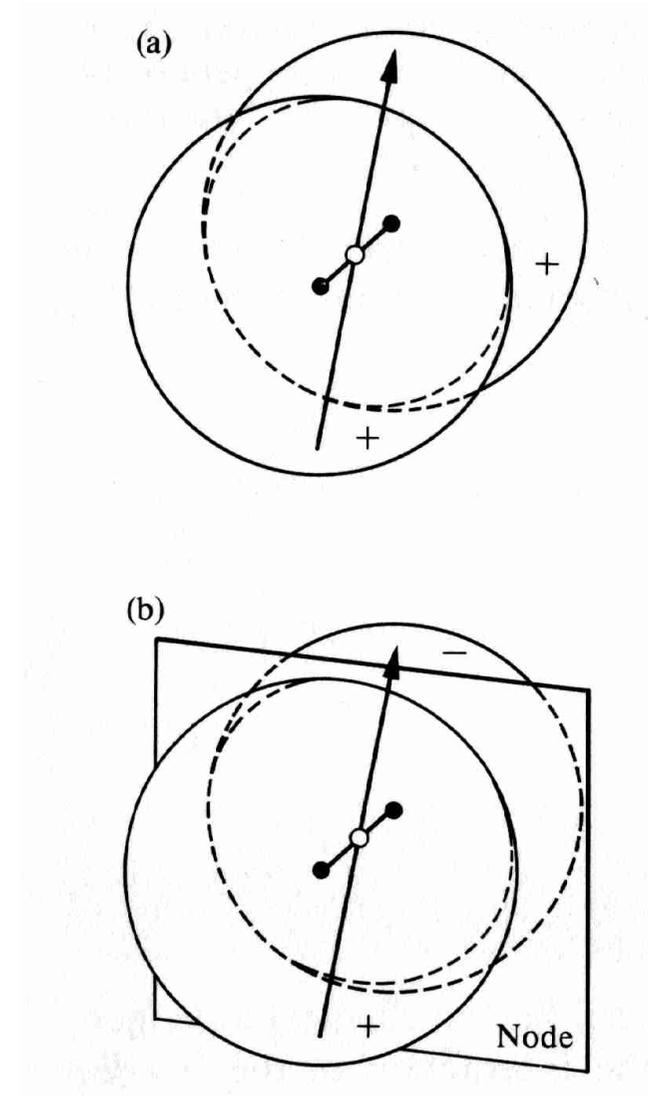
Parität: gerade (g) vs. ungerade (u)

$$\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \quad \text{gerade (g)}$$

$$\psi(-\mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r}) \quad \text{ungerade (u)}$$

σ -Orbital (*gerade-Symmetrie*)

σ^* -Orbital (*ungerade-Symmetrie*)



H_2^+ : exakte Potentiale

- Sequenz von σ - und π -Orbitalen
- Die niedrigsten 1σ und $2\sigma^*$ -Orbitale sind deutlich separiert

