TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

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

Praktikumsbetreuung:

Konstantin Falahati (k.falahati@yahoo.com)

Jan von Cosel (jvcosel@theochem.uni-frankfurt.de)

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

Tianji Ma (beiai@hotmail.de)

Vorlesung: Di 10h-12h, Fr 9h-10h
Übungen: Fr 10h-11h

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

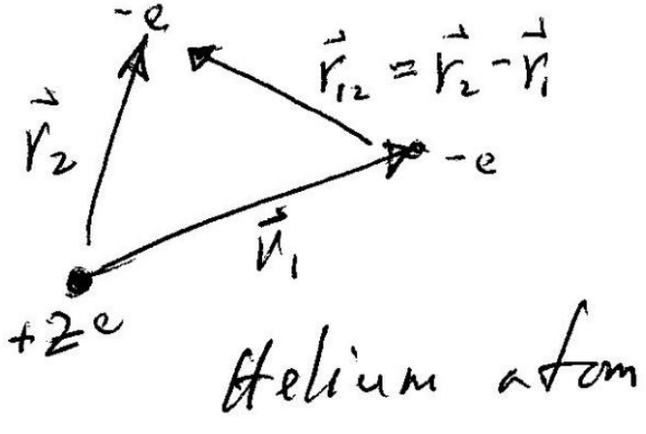
Helium

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left\{-\frac{2}{r_1}-\frac{2}{r_2}+\frac{1}{r_{12}}\right\} \equiv \hat{T}_1+\hat{T}_2+\hat{V}_{1n}+\hat{V}_{2n}+\hat{V}_{12} \\ &= \hat{H}_1+\hat{H}_2+\hat{V}_{12}\end{aligned}$$

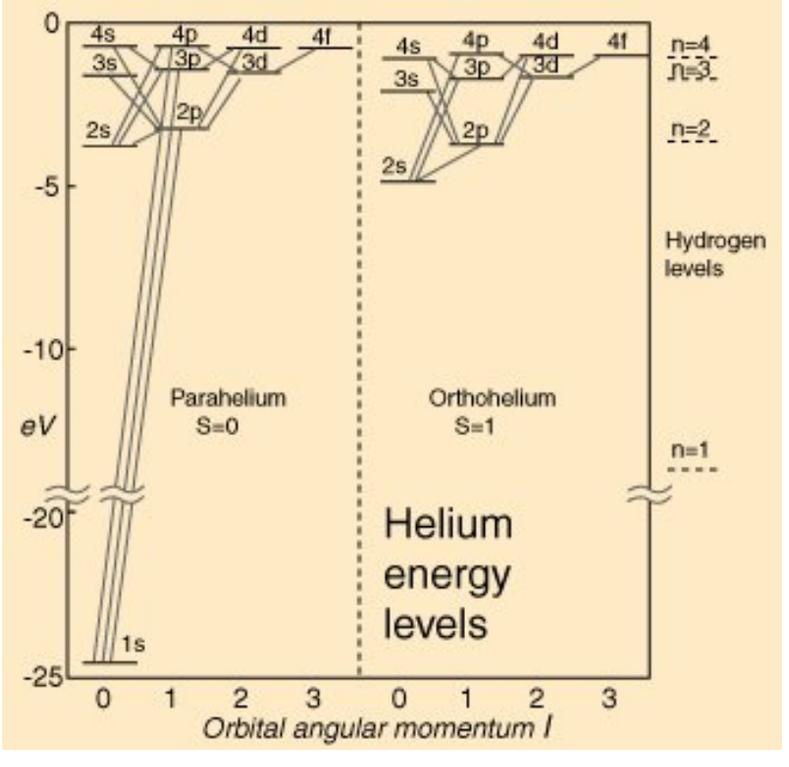
- Betrachte $\hat{V}_{12}$ zunächst als "Störung"
- $\boxed{\hat{H}=\hat{H}^{(0)}+\hat{V}_{12}}$

  mit $\hat{H}^{(0)}=\hat{H}_1+\hat{H}_2$ wobei $\hat{H}_i=\hat{T}_i+\hat{V}_{1i}$
- berechne Energiekorrekturen als Matrixelemente von $\hat{V}_{12}$ in der Basis der ungestörten Funktionen:

$$\boxed{E^{(1)}=\langle\psi^{(0)}|\hat{V}_{12}|\psi^{(0)}\rangle}$$



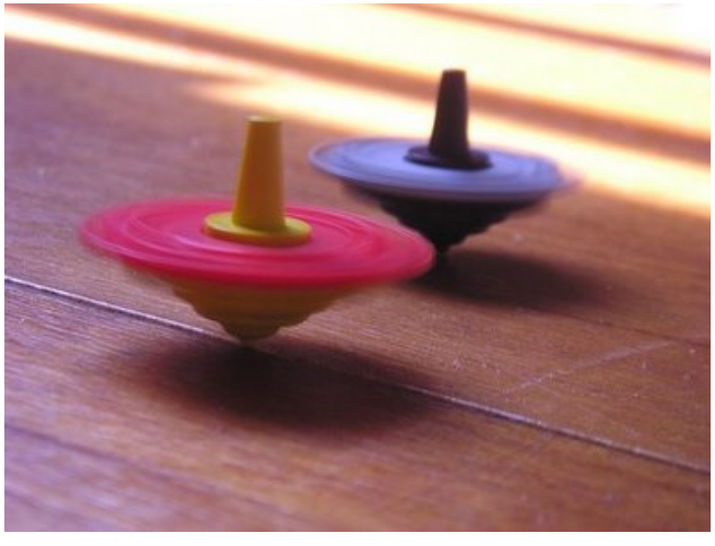
Zwei Sorten von Helium: Ortho- und Para-Helium



Termschema (Anregung eines Elektrons)

- **Ortho-Helium:** $S = 1$ **(Triplett), Para-Helium:** $S = 0$ **(Singulett)**

Singulett- und Triplettzustände



4 Kombinationen für zwei Spins $1/2$:

Gesamtspin $S = 1$: Triplett)	**Gesamtspin $S = 0$: Singulett)**
$\|\alpha_1\rangle\|\alpha_2\rangle$	$(1/\sqrt{2})(\|\alpha_1\rangle\|\beta_2\rangle - \|\beta_1\rangle\|\alpha_2\rangle)$
$(1/\sqrt{2})(\|\alpha_1\rangle\|\beta_2\rangle + \|\beta_1\rangle\|\alpha_2\rangle)$	
$\|\beta_1\rangle\|\beta_2\rangle$	

NB: Multiplizität = 2 S + 1

“Gepaarte” und “ungepaarte” Elektronen

- **das Bild “gepaarter” ($\uparrow\downarrow$) und “ungepaarter” ($\uparrow\uparrow$) Elektronen ist vereinfacht . . .**
- **Die Konfiguration $+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$ ($\alpha\beta$) taucht sowohl im Singulett- als auch in den Triplett-Zuständen auf!**

Modell nullter Ordnung: Unabhängige Teilchen

Annahme: $\hat{H}^{(0)} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$

Lösung durch Separationsansatz: $\Psi(r_1, r_2) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)$

Einsetzen in die Schrödingergleichung ergibt:

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \quad = \quad E\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)$$

oder

$$\frac{\hat{H}_1\psi_1}{\psi_1} + \frac{\hat{H}_2\psi_2}{\psi_2} = E$$

d.h. jeder Quotient muss einzeln konstant sein:

$$\frac{\hat{H}_1\psi_1}{\psi_1} + \frac{\hat{H}_2\psi_2}{\psi_2} = E_1 + E_2$$

so dass $\hat{H}_1\psi_1 = E_1\psi_1$ **und** $\hat{H}_2\psi_2 = E_2\psi_2 \longrightarrow E = E_1 + E_2$

Modell erster Ordnung: Erwartungswert von $\hat{H}$ in der Basis der Eigenfunktionen von $\hat{H}^{(0)}$

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{12} \equiv \hat{H}^{(0)} + \hat{V}_{12}$$

Erwartungswert von H bezüglich der Eigenfunktionen von $\hat{H}^{(0)}$, $\Psi(r_1, r_2) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)$:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{12} | \Psi \rangle \\ &= E_1 + E_2 + \langle \Psi | \hat{V}_{12} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

$\langle \Psi | \hat{V}_{12} | \Psi \rangle$ **= Energiekorrektur 1. Ordnung**

Minimal-Basis: Grundzustand $(1s^2)$

- **"Ungestörte" Eigenfunktionen von $H^{(0)}$:**

  $$|\psi^{(0)}\rangle = |n_1 l_1 m_1\rangle |n_2 l_2 m_2\rangle \equiv |n_1 l_1 m_1; n_2 l_2 m_2\rangle$$

  Ortsdarstellung: $\psi^{(0)}(r_1, r_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(r_1)\psi_{n_2 l_2 m_2}(r_2)$

  Eigenwerte: $E^{(0)} = -\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_o^2 \hbar^2}\left\{\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right\}$

- **Betrachte den Grundzustand $1s^2$:**

  $$|\psi^{(0)}_{1s1s}\rangle = |n_1 = 1, l_1 = 0, m_1 = 0; n_2 = 1, l_2 = 0, m_2 = 0\rangle \equiv |a(1)a(2)\rangle$$

Erwartungswert bzgl. des $1s^2$ Grundzustands

$$
\begin{aligned}
\langle \psi^{(0)}_{1s1s} | \hat{H} | \psi^{(0)}_{1s1s} \rangle &= \langle a(1)a(2) | \hat{H} | a(1)a(2) \rangle \\
&= 2E_a + \langle a(1)a(2) | \hat{V}_{12} | a(1)a(2) \rangle \\
&\equiv 2E_a + J_{aa,aa} \\
&= (-8 \times 13.6 + 34)\ \mathrm{eV} = -74.8\ \mathrm{eV}
\end{aligned}
$$

experimenteller Wert: -78.96 eV

$J_{aa,aa}$ = 2-Elektronen-Coulombintegral

Minimal-Basis: einfach angeregter Zustand $(1s2s)$

- **Nun betrachte einen angeregten Zustand, z.B. $1s2s$:**

$$|\psi^{(0)}_{1s2s}\rangle = |n_1 = 1, l_1 = 0, m_1 = 0; n_2 = 2, l_2 = 0, m_2 = 0\rangle \equiv |a(1)b(2)\rangle$$

und die dazu symmetrische Wellenfunktion:

$$|\psi^{(0)}_{2s1s}\rangle = |n_1 = 2, l_1 = 0, m_1 = 0; n_2 = 1, l_2 = 0, m_2 = 0\rangle \equiv |b(1)a(2)\rangle$$

- **berechne die Matrixelemente der Störung $\hat{H}^{(1)} = \hat{V}_{12}$ in dieser Basis. Beachte, dass die Störung die beiden Zustände $|a(1)b(2)\rangle$ und $|b(1)a(2)\rangle$ koppeln kann**

Helium, cont'd

- In der Basis der Zustände $|a(1)a(2)\rangle$, $|a(1)b(2)\rangle$ und $|b(1)a(2)\rangle$ lautet die Matrixdarstellung des Hamilton-Operators wie folgt:

$$H^{(0)} + H^{(1)} = \left(\begin{array}{c|cc} 2E_a & 0 & 0 \\ \hline 0 & E_a + E_b & 0 \\ 0 & 0 & E_a + E_b \end{array}\right) + \left(\begin{array}{c|cc} J_{aa,aa} & H_{aa,ab} & H_{aa,ba} \\ \hline H_{aa,ab} & J_{ab,ab} & K_{ab,ba} \\ H_{aa,ba} & K_{ba,ab} & J_{ba,ba} \end{array}\right)$$

- Coulombintegrale J (Größenordnung ($\sim$10 eV)
- Austauschintegrale K (Größenordnung ($\sim$1 eV)

- Ausserdiagonalterme der Art $H_{aa,ab}$ sind vernachlässigbar, da deren Größenordnung ($\sim$1 eV) deutlich kleiner ist als die Differenz der Diagonalelemente

Helium – Blockdiagonale Hamilton-Matrix

- In der Basis der Zustände $|a(1)a(2)\rangle$, $|a(1)b(2)\rangle$ und $|b(1)a(2)\rangle$ lautet die Matrixdarstellung des Hamilton-Operators wie folgt:

$$H^{(0)} + H^{(1)} = \left(\begin{array}{c|cc} 2E_a & 0 & 0 \\ \hline 0 & E_a + E_b & 0 \\ 0 & 0 & E_a + E_b \end{array}\right) + \left(\begin{array}{c|cc} J_{aa,aa} & 0 & 0 \\ \hline 0 & J_{ab,ab} & K_{ab,ba} \\ 0 & K_{ba,ab} & J_{ba,ba} \end{array}\right)$$

- Coulombintegrale J (Größenordnung ($\sim$10 eV)
- Austauschintegrale K (Größenordnung ($\sim$1 eV)

- Ausserdiagonalterme der Art $H_{aa,ab}$ wurden in guter Näherung auf Null gesetzt

Coulomb- und Austauschintegrale

Coulombintegrale J, z.B.:

$$\begin{aligned} J_{ab,ab} &= \langle a(1)b(2)|\hat{H}^{(1)}|a(1)b(2)\rangle \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int dr_1 dr_2\ \psi^*_{1s}(r_1)\psi^*_{2s}(r_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{1s}(r_1)\psi_{2s}(r_2) \end{aligned}$$

Austauschintegral K:

$$\begin{aligned} K_{ab,ba} &= \langle a(1)b(2)|\hat{H}^{(1)}|b(1)a(2)\rangle \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int dr_1 dr_2\ \psi^*_{1s}(r_1)\psi^*_{2s}(r_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{2s}(r_1)\psi_{1s}(r_2) \end{aligned}$$

Lösung der Säkulargleichung

Die Lösung der Säkulargleichung ergibt sich separat fuer einen 1D-Unterraum (Basisfunktion $|a(1)a(2)\rangle$) und einen 2D-Unterraum (Basisfunktionen $|a(1)b(2)\rangle$ und $|b(1)a(2)\rangle$):

1D-Unterraum:

$$|H_{aa,aa} - E| = 0 \quad \longrightarrow \quad E = H_{aa,aa}$$

2D-Unterraum:

$$\begin{vmatrix} H_{ab,ab} - E & H_{ab,ba} \\ H_{ba,ab} & H_{ba,ba} - E \end{vmatrix} = 0$$

aus Symmetriegründen:

$$\begin{vmatrix} H_{ab,ab} - E & H_{ab,ba} \\ H_{ab,ba} & H_{ab,ab} - E \end{vmatrix} = 0 \quad \longrightarrow \quad E_{\pm} = H_{ab,ab} \pm H_{ab,ba}$$

Helium, cont'd

- **Lösung via Säkulardeterminante:**

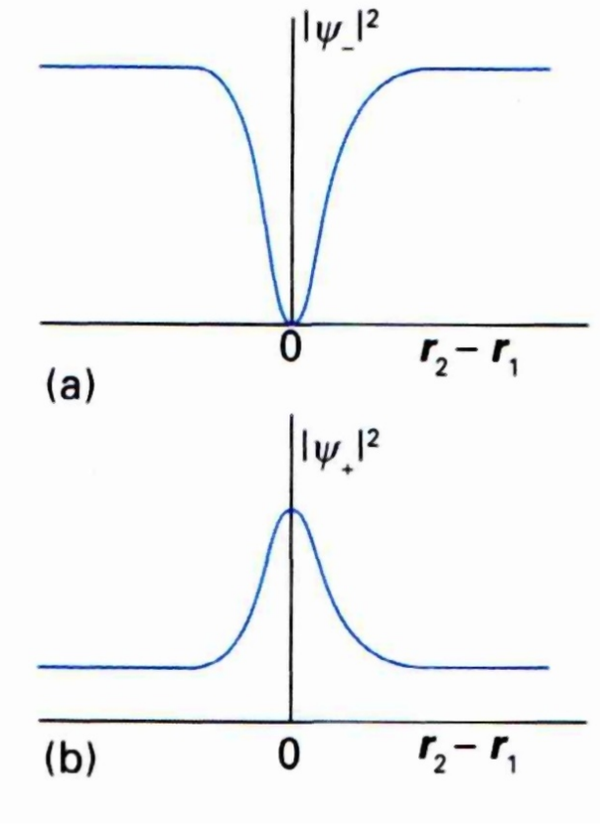
$$\boxed{|\boldsymbol{H} - \boldsymbol{E}\mathbf{1}| = 0}$$

- **Eigenwerte:**
  $\boldsymbol{E}_0 = 2\boldsymbol{E}_a + \boldsymbol{J}_{aa,aa}$; $\boldsymbol{E}_\pm = \boldsymbol{E}_a + \boldsymbol{E}_b + \boldsymbol{J}_{ab,ab} \pm \boldsymbol{K}_{ab,ba}$

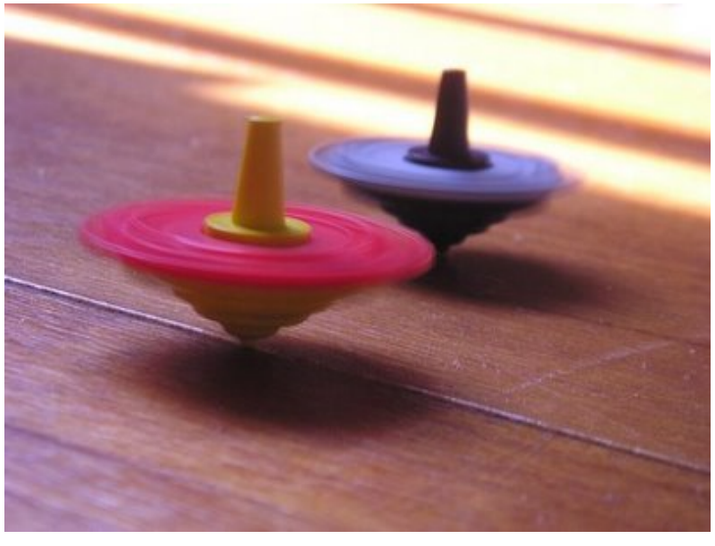
- **Eigenfunktionen:**
  $|\psi_0\rangle = |a(1)a(2)\rangle$
  $|\psi_\pm\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}\Big(|a(1)b(2)\rangle \pm |b(1)a(2)\rangle\Big)$

- **die beiden Linearkombinationen sind symmetrisch bzw. antisymmetrisch bzgl. des Austauschs von Elektron 1 vs. 2**

- **Was ist die Wahrscheinlichkeit, die beiden Elektronen an einem Ort zu finden? (s. Skizze rechts): Fermi-Loch vs. Fermi-Haufen**



Singulett- und Triplettzustände



4 Kombinationen für zwei Spins $1/2$:

Gesamtspin $S = 1$: Triplett)	**Gesamtspin $S = 0$: Singulett)**
$\|\alpha_1\rangle\|\alpha_2\rangle$	$(1/\sqrt{2})(\|\alpha_1\rangle\|\beta_2\rangle - \|\beta_1\rangle\|\alpha_2\rangle)$
$(1/\sqrt{2})(\|\alpha_1\rangle\|\beta_2\rangle + \|\beta_1\rangle\|\alpha_2\rangle)$	
$\|\beta_1\rangle\|\beta_2\rangle$	

NB: Multiplizität = 2 S + 1

Einbeziehung des Spins

4 Kombinationen für zwei Spins $1/2$:

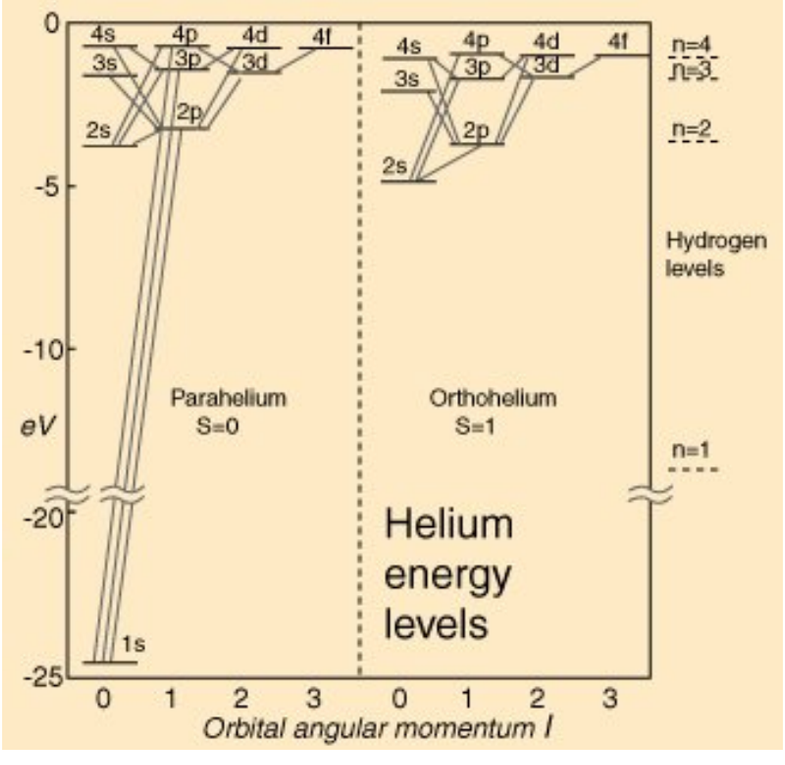
symmetrisch (Triplett)	**antisymmetrisch (Singulett)**
$\|\alpha_1\rangle\|\alpha_2\rangle$ $(1/\sqrt{2})(\|\alpha_1\rangle\|\beta_2\rangle + \|\beta_1\rangle\|\alpha_2\rangle)$ $\|\beta_1\rangle\|\beta_2\rangle$	$(1/\sqrt{2})(\|\alpha_1\rangle\|\beta_2\rangle - \|\beta_1\rangle\|\alpha_2\rangle)$

Von den möglichen Kombinationen der räumlichen Funktionen $\psi_\pm$ mit den Spinfunktionen existieren nur die Hälfte:

antisymmetrisch $\otimes$ antisymmetrisch	**symmetrisch $\otimes$ antisymmetrisch**
$\|\psi_-\rangle(1/\sqrt{2})(\|\alpha_1\rangle\|\beta_2\rangle - \|\beta_1\rangle\|\alpha_2\rangle)$	$\|\psi_+\rangle(1/\sqrt{2})(\|\alpha_1\rangle\|\beta_2\rangle - \|\beta_1\rangle\|\alpha_2\rangle)$
antisymmetrisch $\otimes$ symmetrisch	**symmetrisch $\otimes$ symmetrisch**
$\|\psi_-\rangle\|\alpha_1\rangle\|\alpha_2\rangle$ $\|\psi_-\rangle(1/\sqrt{2})(\|\alpha_1\rangle\|\beta_2\rangle + \|\beta_1\rangle\|\alpha_2\rangle)$ $\|\psi_-\rangle\|\beta_1\rangle\|\beta_2\rangle$	$\|\psi_+\rangle\|\alpha_1\rangle\|\alpha_2\rangle$ $\|\psi_+\rangle(1/\sqrt{2})(\|\alpha_1\rangle\|\beta_2\rangle + \|\beta_1\rangle\|\alpha_2\rangle)$ $\|\psi_+\rangle\|\beta_1\rangle\|\beta_2\rangle$

$\longrightarrow$ **Pauli-Prinzip: Die Gesamtwellenfunktion ist antisymmetrisch!**

Ortho- und Para-Helium



- **Ortho-Helium: antisymmetrischer Raumanteil, symmetrischer Spinanteil (Triplett)**
- **Para-Helium: symmetrischer Raumanteil, antisymmetrischer Spinanteil (Singulett)**