

Aufbau der Materie

Prof. Dr. Katrin F. Domke

Lehrstuhl Physikalische Chemie II

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

Recap L3

QM Modellsysteme und das Wasserstoffatom – analytische Lösungen der SG

- ▶ klassischer vs QM harmonischer Oszillator (Schwingung)
- ▶ 2D und 3D Rotationen
- ▶ das Wasserstoffatom

Übersicht L4

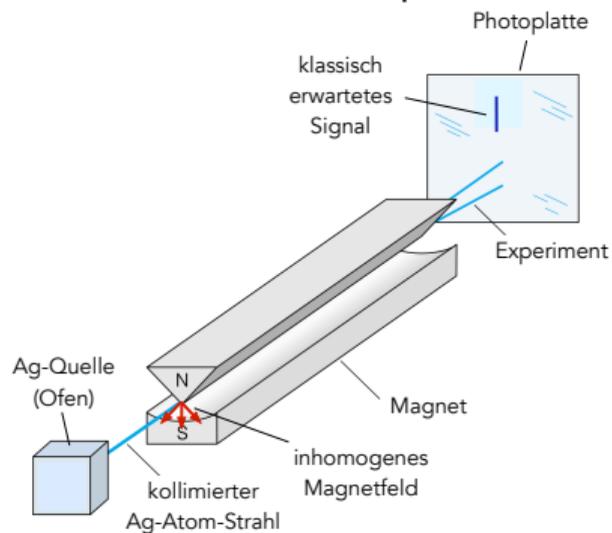
QM und kompliziertere, reale Atom- und Molekülsysteme

- ▶ Spin, He-Atom, Pauli-Prinzip, Aufbau-Prinzip
- ▶ Störungstheorie vs Variationstheorie
- ▶ Born-Oppenheimer-Näherung
- ▶ Molekülorbitale (LCAO-MO Theorie, Eigenschaften)

Ein ungeladener Ag-Strahl teilt sich wg Spin im Magnetfeld in zwei Strahlen

Otto Stern, Walter Gerlach 1922; Erklärung Georg Uhlenbeck, Samuel Goudsmit 1925*

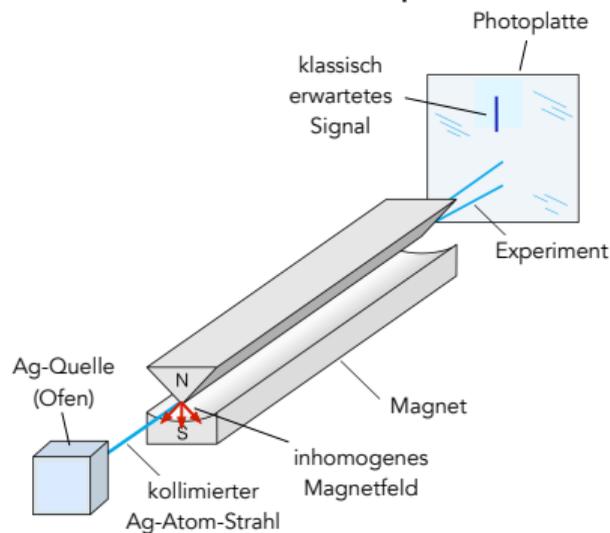
Das Stern-Gerlach-Experiment



Ein ungeladener Ag-Strahl teilt sich wg Spin im Magnetfeld in zwei Strahlen

Otto Stern, Walter Gerlach 1922; Erklärung Georg Uhlenbeck, Samuel Goudsmit 1925*

Das Stern-Gerlach-Experiment



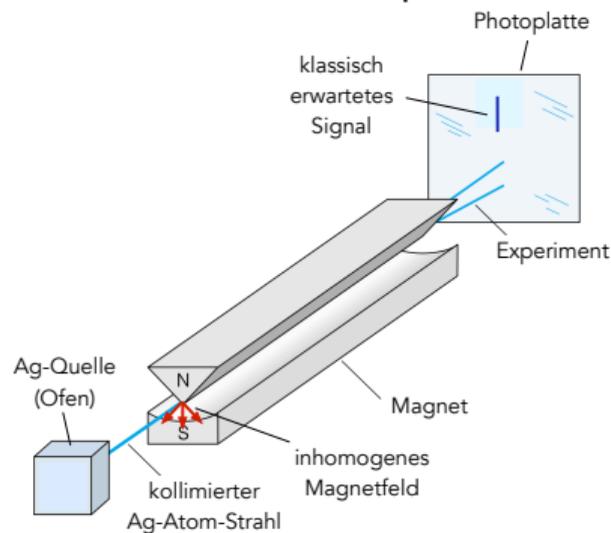
- Annahme: Elektron besitzt intrinsischen (Eigen)Drehimpuls = Spin $S = \pm \frac{1}{2} \hbar$

* Wollten Artikel wieder zurückziehen, Idee erschien ihnen zu gewagt. Institutschef „Beide jung genug, um sich eine Dummheit leisten zu können.“ M. Jammer *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* 1966

Ein ungeladener Ag-Strahl teilt sich wg Spin im Magnetfeld in zwei Strahlen

Otto Stern, Walter Gerlach 1922; Erklärung Georg Uhlenbeck, Samuel Goudsmit 1925*

Das Stern-Gerlach-Experiment



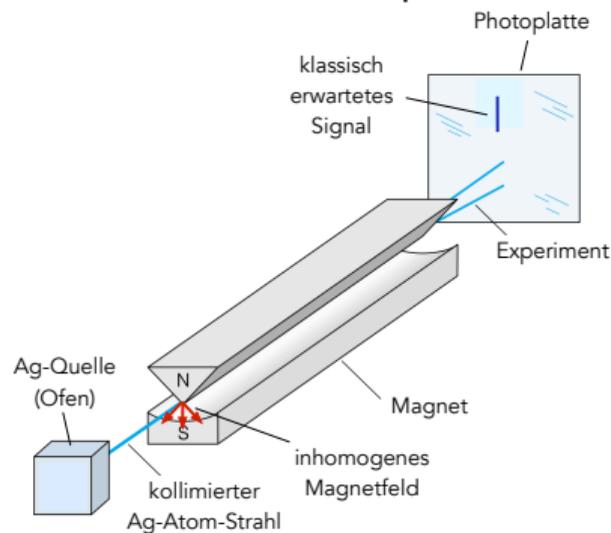
- ▶ Annahme: Elektron besitzt intrinsischen (Eigen)Drehimpuls = Spin $S = \pm \frac{1}{2} \hbar$
- ▶ keine „Rotation“ des Elektrons um eigene Achse!

* Wollten Artikel wieder zurückziehen, Idee erschien ihnen zu gewagt. Institutschef „Beide jung genug, um sich eine Dummheit leisten zu können.“ M. Jammer *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* 1966

Ein ungeladener Ag-Strahl teilt sich wg Spin im Magnetfeld in zwei Strahlen

Otto Stern, Walter Gerlach 1922; Erklärung Georg Uhlenbeck, Samuel Goudsmit 1925*

Das Stern-Gerlach-Experiment



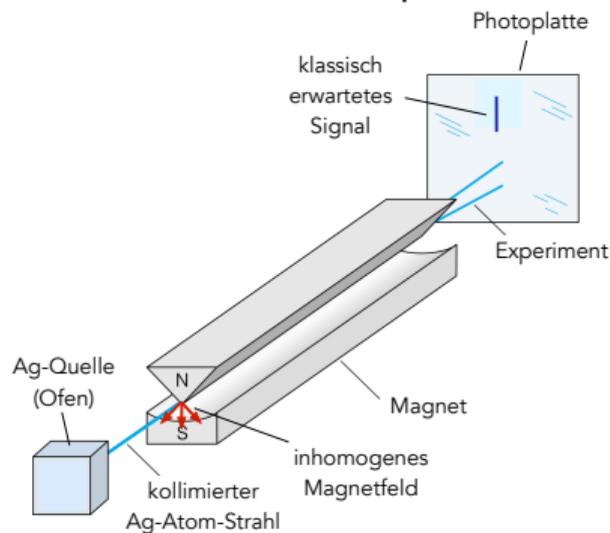
- ▶ Annahme: Elektron besitzt intrinsischen (Eigen)Drehimpuls = Spin $S = \pm \frac{1}{2} \hbar$
- ▶ keine „Rotation“ des Elektrons um eigene Achse!
- ▶ analog Drehimpuls im Orbital zwei Observable: \hat{S}^2 und \hat{S}_z

* Wollten Artikel wieder zurückziehen, Idee erschien ihnen zu gewagt. Institutschef „Beide jung genug, um sich eine Dummheit leisten zu können.“ M. Jammer *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* 1966

Ein ungeladener Ag-Strahl teilt sich wg Spin im Magnetfeld in zwei Strahlen

Otto Stern, Walter Gerlach 1922; Erklärung Georg Uhlenbeck, Samuel Goudsmit 1925*

Das Stern-Gerlach-Experiment



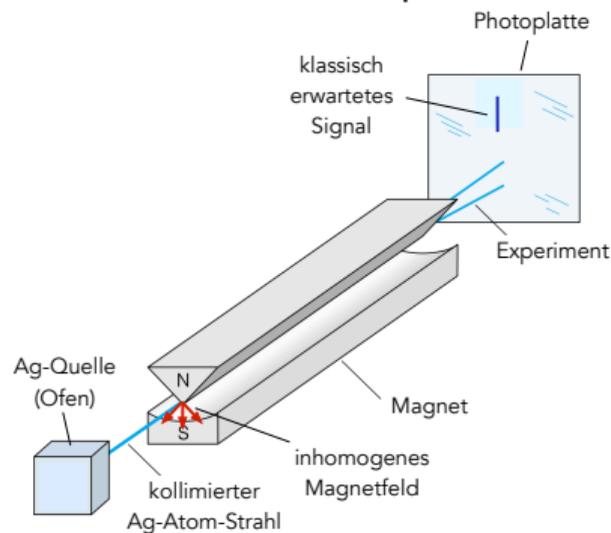
- ▶ Annahme: Elektron besitzt intrinsischen (Eigen)Drehimpuls = Spin $S = \pm \frac{1}{2} \hbar$
- ▶ keine „Rotation“ des Elektrons um eigene Achse!
- ▶ analog Drehimpuls im Orbital zwei Observable: \hat{S}^2 und \hat{S}_z
- ▶ Quantenzahlen s und m_s (analog ℓ und m_ℓ) mit $s_{el} = \frac{1}{2}$ und m_s von $-s$ bis $+s = \pm \frac{1}{2}$

* Wollten Artikel wieder zurückziehen, Idee erschien ihnen zu gewagt. Institutschef „Beide jung genug, um sich eine Dummheit leisten zu können.“ M. Jammer *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* 1966

Ein ungeladener Ag-Strahl teilt sich wg Spin im Magnetfeld in zwei Strahlen

Otto Stern, Walter Gerlach 1922; Erklärung Georg Uhlenbeck, Samuel Goudsmit 1925*

Das Stern-Gerlach-Experiment



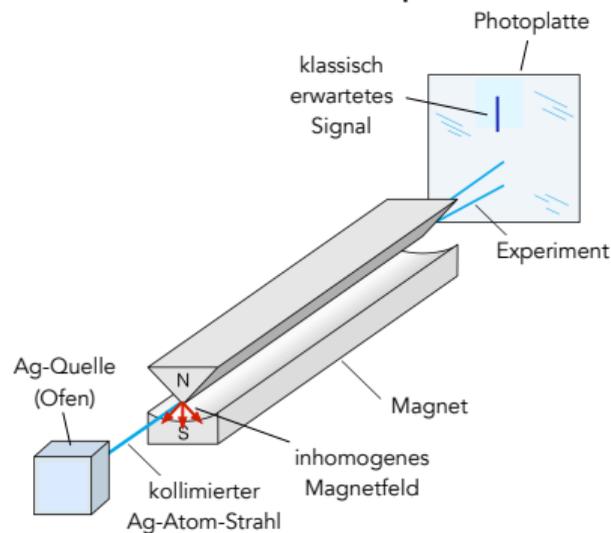
- ▶ Annahme: Elektron besitzt intrinsischen (Eigen)Drehimpuls = Spin $S = \pm \frac{1}{2} \hbar$
- ▶ keine „Rotation“ des Elektrons um eigene Achse!
- ▶ analog Drehimpuls im Orbital zwei Observable: \hat{S}^2 und \hat{S}_z
- ▶ Quantenzahlen s und m_s (analog ℓ und m_ℓ) mit $s_{el} = \frac{1}{2}$ und m_s von $-s$ bis $+s = \pm \frac{1}{2}$
- ▶ Eigenwertgleichungen $\hat{S}^2 \psi = s(s+1) \hbar^2 \psi$ und $\hat{S}_z \psi = m_s \hbar \psi$

* Wollten Artikel wieder zurückziehen, Idee erschien ihnen zu gewagt. Institutschef „Beide jung genug, um sich eine Dummheit leisten zu können.“ M. Jammer *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* 1966

Ein ungeladener Ag-Strahl teilt sich wg Spin im Magnetfeld in zwei Strahlen

Otto Stern, Walter Gerlach 1922; Erklärung Georg Uhlenbeck, Samuel Goudsmit 1925*

Das Stern-Gerlach-Experiment



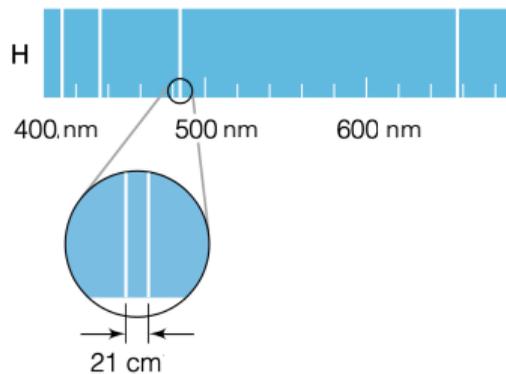
- ▶ Annahme: Elektron besitzt intrinsischen (Eigen)Drehimpuls = Spin $S = \pm \frac{1}{2} \hbar$
- ▶ keine „Rotation“ des Elektrons um eigene Achse!
- ▶ analog Drehimpuls im Orbital zwei Observable: \hat{S}^2 und \hat{S}_z
- ▶ Quantenzahlen s und m_s (analog ℓ und m_ℓ) mit $s_{el} = \frac{1}{2}$ und m_s von $-s$ bis $+s = \pm \frac{1}{2}$
- ▶ Eigenwertgleichungen $\hat{S}^2 \psi = s(s+1) \hbar^2 \psi$ und $\hat{S}_z \psi = m_s \hbar \psi$

keine klassische Entsprechung für Elektronen-Spin

* Wollten Artikel wieder zurückziehen, Idee erschien ihnen zu gewagt. Institutschef „Beide jung genug, um sich eine Dummheit leisten zu können.“ M. Jammer *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* 1966

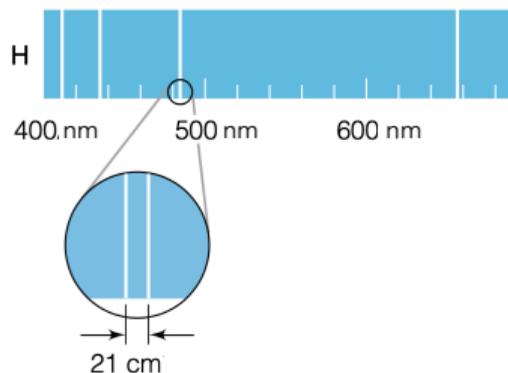
Elektronenspin erlaubt Beobachtung der Bewegung astronomischer Objekte

Exkurs



Elektronenspin erlaubt Beobachtung der Bewegung astronomischer Objekte

Exkurs

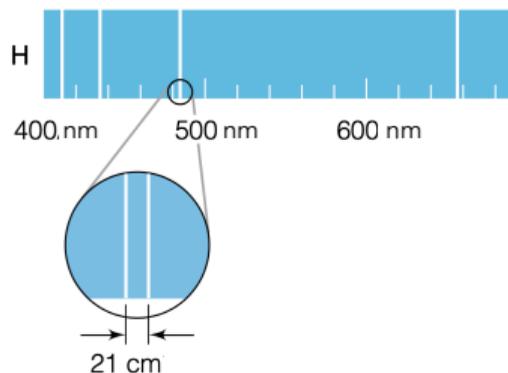


Elektron in H-Atom besitzt unterschiedliche Energien für $m_s = +\frac{1}{2}$ (α -Spin) und $m_s = -\frac{1}{2}$ (β -Spin) mit $\Delta E = 21 \text{ cm}$ für *spin flip* = charakteristische, beobachtbare Strahlung von Wasserstoff.



Elektronenspin erlaubt Beobachtung der Bewegung astronomischer Objekte

Exkurs



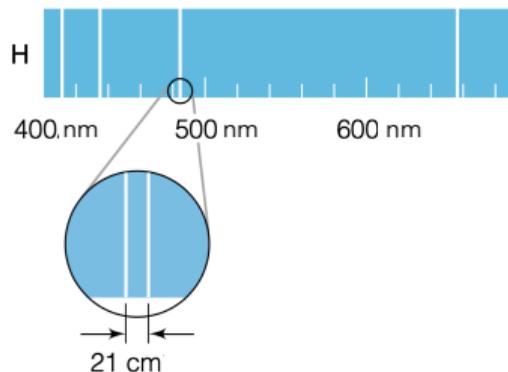
Elektron in H-Atom besitzt unterschiedliche Energien für $m_s = +\frac{1}{2}$ (α -Spin) und $m_s = -\frac{1}{2}$ (β -Spin) mit $\Delta E = 21 \text{ cm}$ für *spin flip* = charakteristische, beobachtbare Strahlung von Wasserstoff.

Eine Wasserstoffwolke im Universum wird mit einer Frequenz von 1419.45 MHz beobachtet. Mit welcher Geschwindigkeit g bewegt sie sich von uns weg?



Elektronenspin erlaubt Beobachtung der Bewegung astronomischer Objekte

Exkurs



Elektron in H-Atom besitzt unterschiedliche Energien für $m_s = +\frac{1}{2}$ (α -Spin) und $m_s = -\frac{1}{2}$ (β -Spin) mit $\Delta E = 21 \text{ cm}$ für *spin flip* = charakteristische, beobachtbare Strahlung von Wasserstoff.

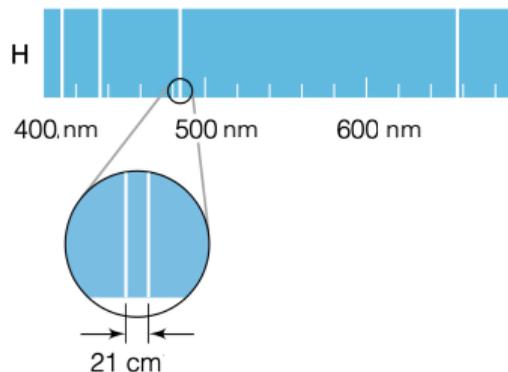
Eine Wasserstoffwolke im Universum wird mit einer Frequenz von 1419.45 MHz beobachtet. Mit welcher Geschwindigkeit g bewegt sie sich von uns weg?

mit $\lambda = c/\nu$ entsprechen 21 cm Wellenlänge ca. einer (Ruhe)Frequenz von 1428.57 MHz mit $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$



Elektronenspin erlaubt Beobachtung der Bewegung astronomischer Objekte

Exkurs



Elektron in H-Atom besitzt unterschiedliche Energien für $m_s = +\frac{1}{2}$ (α -Spin) und $m_s = -\frac{1}{2}$ (β -Spin) mit $\Delta E = 21 \text{ cm}$ für *spin flip* = charakteristische, beobachtbare Strahlung von Wasserstoff.

Eine Wasserstoffwolke im Universum wird mit einer Frequenz von 1419.45 MHz beobachtet. Mit welcher Geschwindigkeit g bewegt sie sich von uns weg?

mit $\lambda = c/\nu$ entsprechen 21 cm Wellenlänge ca. einer (Ruhe)Frequenz von 1428.57 MHz mit $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

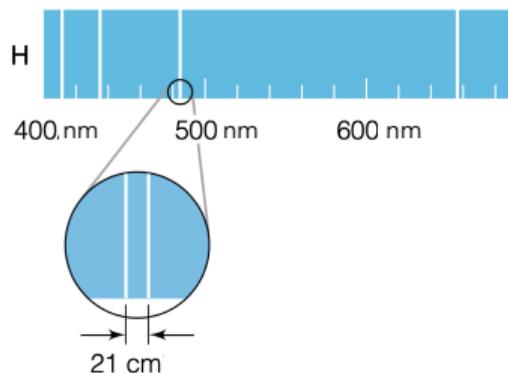
$$\text{Dopplerverschiebung: } \frac{1}{\nu} = \frac{1}{\nu_0} \left(1 + \frac{g}{c}\right) = \left(\frac{1428.57}{1419.45} - 1\right) \cdot c = g$$



<https://abenteuer-universum.de/star/m8.jpg>

Elektronenspin erlaubt Beobachtung der Bewegung astronomischer Objekte

Exkurs



Elektron in H-Atom besitzt unterschiedliche Energien für $m_s = +\frac{1}{2}$ (α -Spin) und $m_s = -\frac{1}{2}$ (β -Spin) mit $\Delta E = 21 \text{ cm}$ für *spin flip* = charakteristische, beobachtbare Strahlung von Wasserstoff.

Eine Wasserstoffwolke im Universum wird mit einer Frequenz von 1419.45 MHz beobachtet. Mit welcher Geschwindigkeit g bewegt sie sich von uns weg?

mit $\lambda = c/\nu$ entsprechen 21 cm Wellenlänge ca. einer (Ruhe)Frequenz von 1428.57 MHz mit $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

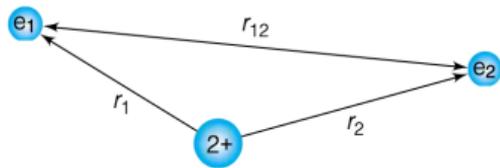
$$\begin{aligned} \text{Dopplerverschiebung: } \frac{1}{\nu} &= \frac{1}{\nu_0} \left(1 + \frac{g}{c}\right) = \\ \left(\frac{1428.57}{1419.45} - 1\right) \cdot c &= g \\ g &= 192.75 \text{ km/s} \end{aligned}$$



<https://abenteuer-universum.de/star/m8.jpg>

SG für He-Atom hat keine analytische Lösung

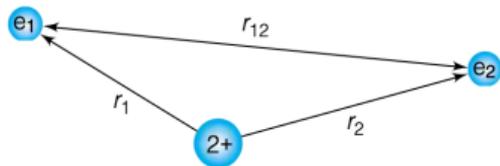
Elektron-Elektron Abstoßungsterm



SG für He-Atom hat keine analytische Lösung

Elektron-Elektron Abstoßungsterm

$$\text{SG für He-Atom: } \hat{H}\Psi = (\hat{K} + \hat{V})\Psi = E_{\text{gesamt}}\Psi$$

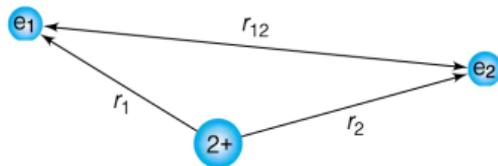


SG für He-Atom hat keine analytische Lösung

Elektron-Elektron Abstoßungsterm

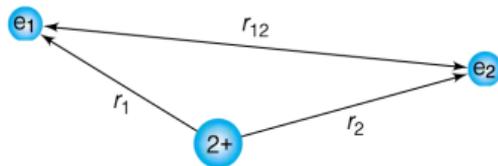
$$\text{SG für He-Atom: } \hat{H}\Psi = (\hat{K} + \hat{V})\Psi = E_{\text{gesamt}}\Psi$$

Wie setzen sich die kinetische und die Potentialenergie des Systems zusammen?



SG für He-Atom hat keine analytische Lösung

Elektron-Elektron Abstoßungsterm



SG für He-Atom: $\hat{H}\Psi = (\hat{K} + \hat{V})\Psi = E_{gesamt}\Psi$

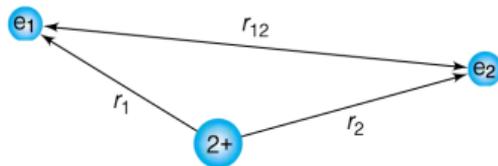
Wie setzen sich die kinetische und die Potentialenergie des Systems zusammen?

K : nur e^- , Kern fix; $K_{gesamt} = K_{e1} + K_{e2}$, beschrieben durch Laplace-Operator mit $\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2$$

SG für He-Atom hat keine analytische Lösung

Elektron-Elektron Abstoßungsterm



SG für He-Atom: $\hat{H}\Psi = (\hat{K} + \hat{V})\Psi = E_{gesamt}\Psi$

Wie setzen sich die kinetische und die Potentialenergie des Systems zusammen?

K : nur e^- , Kern fix; $K_{gesamt} = K_{e1} + K_{e2}$, beschrieben durch Laplace-Operator mit $\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

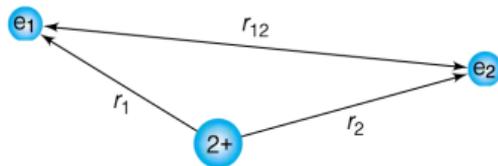
$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2$$

V : Kern-Elektron Anziehung, Elektron-Elektron Abstoßung

$$\hat{V} = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

SG für He-Atom hat keine analytische Lösung

Elektron-Elektron Abstoßungsterm



SG für He-Atom: $\hat{H}\Psi = (\hat{K} + \hat{V})\Psi = E_{gesamt}\Psi$

Wie setzen sich die kinetische und die Potentialenergie des Systems zusammen?

K : nur e^- , Kern fix; $K_{gesamt} = K_{e1} + K_{e2}$, beschrieben durch Laplace-Operator mit $\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2$$

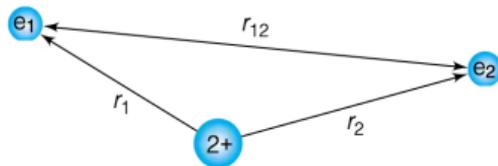
V : Kern-Elektron Anziehung, Elektron-Elektron Abstoßung

$$\hat{V} = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

$$\hat{H} \text{ nach Elektronen sortiert: } \hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}\right) + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

SG für He-Atom hat keine analytische Lösung

Elektron-Elektron Abstoßungsterm



SG für He-Atom: $\hat{H}\Psi = (\hat{K} + \hat{V})\Psi = E_{gesamt}\Psi$

Wie setzen sich die kinetische und die Potentialenergie des Systems zusammen?

K : nur e^- , Kern fix; $K_{gesamt} = K_{e1} + K_{e2}$, beschrieben durch Laplace-Operator mit $\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2$$

V : Kern-Elektron Anziehung, Elektron-Elektron Abstoßung

$$\hat{V} = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

$$\hat{H} \text{ nach Elektronen sortiert: } \hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}\right) + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

nicht komplett separierbar!

Systeme mit mehr als einem Elektron mathematisch nicht analytisch zu lösen!

Beispiel: He-Wellenfunktion ist *nicht* nur das Produkt von zwei H-Wellenfunktionen

Annahme: $\Psi_{He} = \Psi_{H,1} \times \Psi_{H,2}$

Beispiel: He-Wellenfunktion ist *nicht* nur das Produkt von zwei H-Wellenfunktionen

Annahme: $\Psi_{He} = \Psi_{H,1} \times \Psi_{H,2}$

Annäherung der Wellenfunktion:

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \right] \Psi_{H,1} \Psi_{H,2} \approx E_{He} \Psi_{H,1} \Psi_{H,2}$$

Beispiel: He-Wellenfunktion ist *nicht* nur das Produkt von zwei H-Wellenfunktionen

Annahme: $\Psi_{He} = \Psi_{H,1} \times \Psi_{H,2}$

Annäherung der Wellenfunktion:

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \right] \Psi_{H,1} \Psi_{H,2} \approx E_{He} \Psi_{H,1} \Psi_{H,2}$$

ohne Elektron-Elektron WW separierbar und lösbar wie H-Atom

$$E_H = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \text{ bzw. } E_{He} = -\frac{e^4 \mu}{\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

mit $\mu = 9.108 \cdot 10^{-31}$ kg und $n = 1$: $E_{He} = -1.743 \cdot 10^{-17}$ J

Beispiel: He-Wellenfunktion ist *nicht* nur das Produkt von zwei H-Wellenfunktionen

Annahme: $\Psi_{He} = \Psi_{H,1} \times \Psi_{H,2}$

Annäherung der Wellenfunktion:

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \right] \Psi_{H,1} \Psi_{H,2} \approx E_{He} \Psi_{H,1} \Psi_{H,2}$$

ohne Elektron-Elektron WW separierbar und lösbar wie H-Atom

$$E_H = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \text{ bzw. } E_{He} = -\frac{e^4 \mu}{\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

mit $\mu = 9.108 \cdot 10^{-31}$ kg und $n = 1$: $E_{He} = -1.743 \cdot 10^{-17}$ J

Das QM Ergebnis ist etwa 38 % kleiner als das experimentell gemessene von $-1.265 \cdot 10^{-17}$ J – qualitativ ok, aber keine gut quantitative Vorhersage.

Spinorbitale und das Pauli-Prinzip

Spinorbitale und das Pauli-Prinzip

Annahmen: Multielektron-Atomen können H-Atom-*ähnliche* Orbitale zugeordnet werden. Die Gesamtwellenfunktion ist das Produkt aus den Orbital-Wellenfunktionen.

Spinorbitale und das Pauli-Prinzip

Annahmen: Multielektron-Atomen können H-Atom-*ähnliche* Orbitale zugeordnet werden. Die Gesamtwellenfunktion ist das Produkt aus den Orbital-Wellenfunktionen. Mögliche Kombinationen für He Spinorbitale:

$$\Psi_{He} = (1s_1\alpha)(1s_2\alpha) \text{ mit Gesamt-}S_z \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(+\frac{1}{2}\right) = +1$$

$$\Psi_{He} = (1s_1\alpha)(1s_2\beta) \text{ mit } \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(+\frac{1}{2}\right) = 0 \text{ Exp.!}$$

$$\Psi_{He} = (1s_1\beta)(1s_2\alpha) \text{ mit } \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(+\frac{1}{2}\right) = 0 \text{ Exp.!}$$

$$\Psi_{He} = (1s_1\beta)(1s_2\beta) \text{ mit } \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(+\frac{1}{2}\right) = -1$$

Spinorbitale und das Pauli-Prinzip

Annahmen: Multielektron-Atomen können H-Atom-*ähnliche* Orbitale zugeordnet werden. Die Gesamtwellenfunktion ist das Produkt aus den Orbital-Wellenfunktionen. Mögliche Kombinationen für He Spinorbitale:

$$\Psi_{He} = (1s_1\alpha)(1s_2\alpha) \text{ mit Gesamt-}S_z \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(+\frac{1}{2}\right) = +1$$

$$\Psi_{He} = (1s_1\alpha)(1s_2\beta) \text{ mit } \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(+\frac{1}{2}\right) = 0 \text{ Exp.!}$$

$$\Psi_{He} = (1s_1\beta)(1s_2\alpha) \text{ mit } \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(+\frac{1}{2}\right) = 0 \text{ Exp.!}$$

$$\Psi_{He} = (1s_1\beta)(1s_2\beta) \text{ mit } \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(+\frac{1}{2}\right) = -1$$

Elektronen ununterscheidbar, normiert:

$$\Psi_{He,1} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1s_1\alpha)(1s_2\beta) + (1s_1\beta)(1s_2\alpha)] \text{ und}$$

$$\Psi_{He,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1s_1\alpha)(1s_2\beta) - (1s_1\beta)(1s_2\alpha)]$$

Spinorbitale und das Pauli-Prinzip

Annahmen: Multielektron-Atomen können H-Atom-*ähnliche* Orbitale zugeordnet werden. Die Gesamtwellenfunktion ist das Produkt aus den Orbital-Wellenfunktionen. Mögliche Kombinationen für He Spinorbitale:

$$\Psi_{He} = (1s_1\alpha)(1s_2\alpha) \text{ mit Gesamt-}S_z \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(+\frac{1}{2}\right) = +1$$

$$\Psi_{He} = (1s_1\alpha)(1s_2\beta) \text{ mit } \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(+\frac{1}{2}\right) = 0 \text{ Exp.!}$$

$$\Psi_{He} = (1s_1\beta)(1s_2\alpha) \text{ mit } \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(+\frac{1}{2}\right) = 0 \text{ Exp.!}$$

$$\Psi_{He} = (1s_1\beta)(1s_2\beta) \text{ mit } \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(+\frac{1}{2}\right) = -1$$

Elektronen ununterscheidbar, normiert:

$$\Psi_{He,1} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1s_1\alpha)(1s_2\beta) + (1s_1\beta)(1s_2\alpha)] \text{ und}$$

$$\Psi_{He,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1s_1\alpha)(1s_2\beta) - (1s_1\beta)(1s_2\alpha)]$$

Pauli: Wenn wir e_1 und e_2 tauschen, muss die Wellenfunktion das Vorzeichen ändern:

$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$ (antisymmetrisch). Nur $\Psi_{He,2}$ erfüllt das Pauli-Prinzip!

Slater-Determinanten als Hilfsmittel zur Bestimmung von Wellenfunktionen

J. C. Slater 1929

Slater-Determinanten als Hilfsmittel zur Bestimmung von Wellenfunktionen

J. C. Slater 1929

$\Psi_{He,2}$ in Determinantenform:

$$\Psi_{He} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_1\alpha & 1s_1\beta \\ 1s_2\alpha & 1s_2\beta \end{vmatrix}$$

allgemein:

$$\begin{array}{l} \text{Elektron 1} \\ \text{Elektron 2} \\ \text{Elektron 3} \\ \vdots \end{array} \begin{array}{c} \xrightarrow{\text{Spinorbitale}} \\ \begin{vmatrix} 1s\alpha & 1s\beta & 2s\alpha & 2s\beta & \dots \\ 1s\alpha & 1s\beta & 2s\alpha & 2s\beta & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \end{array}$$

mit Normierungsfaktor $1/\sqrt{n!}$ mit
 n Anzahl Elektronen

zur Erinnerung:

$$\begin{array}{c} + \\ \begin{vmatrix} a & d \\ c & b \end{vmatrix} \\ - \end{array} \begin{array}{c} -c \times d \\ a \times b \end{array}$$

Slater-Determinanten als Hilfsmittel zur Bestimmung von Wellenfunktionen

J. C. Slater 1929

$\Psi_{He,2}$ in Determinantenform:

$$\Psi_{He} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_1\alpha & 1s_1\beta \\ 1s_2\alpha & 1s_2\beta \end{vmatrix}$$

Wenn die Slater-Determinante = 0 (zwei Reihen oder zwei Zeilen identisch), dann existiert Wellenfunktion nicht.

allgemein:

$$\begin{array}{l} \text{Elektron 1} \\ \text{Elektron 2} \\ \text{Elektron 3} \\ \vdots \end{array} \begin{array}{c} \xrightarrow{\text{Spinorbitale}} \\ \begin{vmatrix} 1s\alpha & 1s\beta & 2s\alpha & 2s\beta & \dots \\ 1s\alpha & 1s\beta & 2s\alpha & 2s\beta & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} \end{array}$$

mit Normierungsfaktor $1/\sqrt{n!}$ mit n Anzahl Elektronen

zur Erinnerung:

$$\begin{array}{c} + \\ \begin{vmatrix} a & d \\ c & b \end{vmatrix} \\ - \end{array} \begin{array}{c} -c \times d \\ a \times b \end{array}$$

Slater-Determinanten als Hilfsmittel zur Bestimmung von Wellenfunktionen

J. C. Slater 1929

$\Psi_{He,2}$ in Determinantenform:

$$\Psi_{He} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_1\alpha & 1s_1\beta \\ 1s_2\alpha & 1s_2\beta \end{vmatrix}$$

allgemein:

Spinorbitale \rightarrow

$$\begin{array}{l} \text{Elektron 1} \\ \text{Elektron 2} \\ \text{Elektron 3} \\ \vdots \end{array} \begin{vmatrix} 1s\alpha & 1s\beta & 2s\alpha & 2s\beta & \dots \\ 1s\alpha & 1s\beta & 2s\alpha & 2s\beta & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix}$$

mit Normierungsfaktor $1/\sqrt{n!}$ mit
 n Anzahl Elektronen

zur Erinnerung:

$$\begin{vmatrix} + & a & d \\ - & c & b \end{vmatrix} \begin{array}{l} -c \times d \\ a \times b \end{array}$$

Wenn die Slater-Determinante = 0 (zwei Reihen oder zwei Zeilen identisch), dann existiert Wellenfunktion nicht. Beispiel für Li mit allen Elektronen in 1s:

$$\begin{vmatrix} 1s_1\alpha & 1s_1\beta & 1s_1\alpha \\ 1s_2\alpha & 1s_2\beta & 1s_2\alpha \\ 1s_3\alpha & 1s_3\beta & 1s_3\alpha \end{vmatrix} \text{ oder } \begin{vmatrix} 1s_1\alpha & 1s_1\beta & 1s_1\beta \\ 1s_2\alpha & 1s_2\beta & 1s_2\beta \\ 1s_3\alpha & 1s_3\beta & 1s_3\beta \end{vmatrix}$$

Slater-Determinanten als Hilfsmittel zur Bestimmung von Wellenfunktionen

J. C. Slater 1929

$\Psi_{He,2}$ in Determinantenform:

$$\Psi_{He} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_1\alpha & 1s_1\beta \\ 1s_2\alpha & 1s_2\beta \end{vmatrix}$$

allgemein:

	Spinorbitale →				
Elektron 1	1s α	1s β	2s α	2s β	...
Elektron 2	1s α	1s β	2s α	2s β	...
Elektron 3
⋮					

mit Normierungsfaktor $1/\sqrt{n!}$ mit n Anzahl Elektronen

zur Erinnerung:

$$\begin{vmatrix} + & a & d \\ - & c & b \end{vmatrix} = -c \times d - a \times b$$

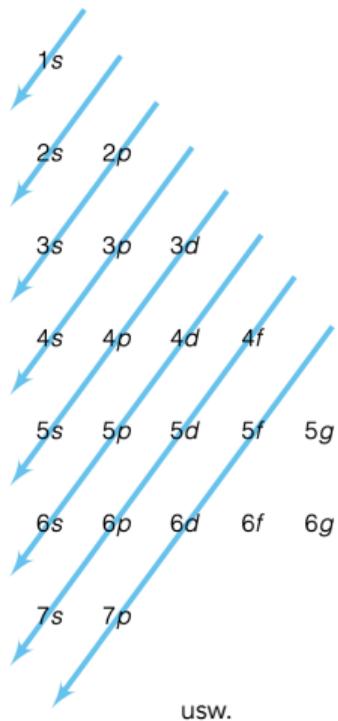
Wenn die Slater-Determinante = 0 (zwei Reihen oder zwei Zeilen identisch), dann existiert Wellenfunktion nicht. Beispiel für Li mit allen Elektronen in 1s:

$$\begin{vmatrix} 1s_1\alpha & 1s_1\beta & 1s_1\alpha \\ 1s_2\alpha & 1s_2\beta & 1s_2\alpha \\ 1s_3\alpha & 1s_3\beta & 1s_3\alpha \end{vmatrix} \text{ oder } \begin{vmatrix} 1s_1\alpha & 1s_1\beta & 1s_1\beta \\ 1s_2\alpha & 1s_2\beta & 1s_2\beta \\ 1s_3\alpha & 1s_3\beta & 1s_3\beta \end{vmatrix}$$

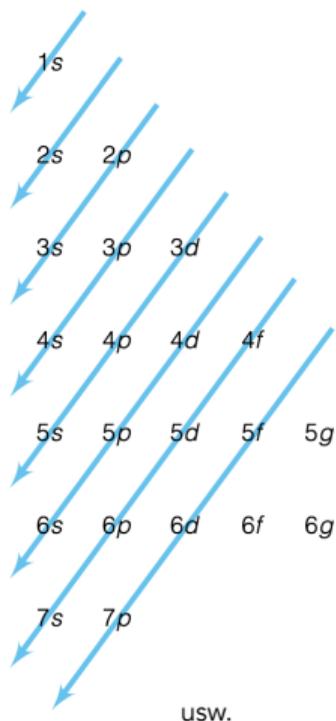
Es kann (mathematisch) keine Wellenfunktion mit drei Elektronen in einer Schale existieren!

Konsequenz des Pauli-Prinzips: zwei Elektronen in einem System müssen sich in mind. einer QZ n, ℓ, m_ℓ, m_s unterscheiden. Da $m_s = \pm \frac{1}{2}$, max zwei Elektronen pro Orbital!

Das Aufbau-Prinzip

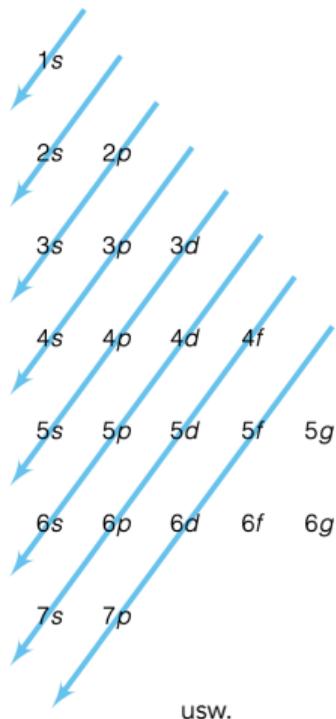


Das Aufbau-Prinzip



Elektronen werden jeweils im nächsten zur Verfügung stehenden Spinorbital, das dem Atom die niedrigst mögliche Gesamtenergie gibt, einsortiert = Grundzustand

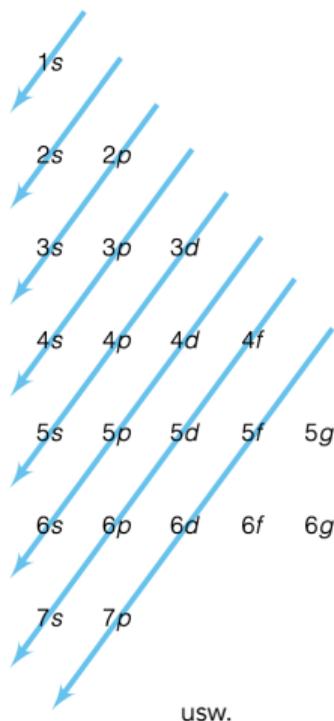
Das Aufbau-Prinzip



Elektronen werden jeweils im nächsten zur Verfügung stehenden Spinorbital, das dem Atom die niedrigst mögliche Gesamtenergie gibt, einsortiert = Grundzustand

Hundsche Regel: alle entarteten Orbitale werden einfach besetzt, bevor sich Elektronen gegengesetzten Spins paaren.

Das Aufbau-Prinzip

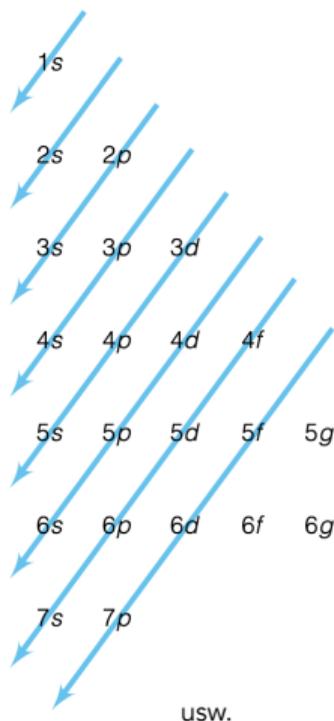


Elektronen werden jeweils im nächsten zur Verfügung stehenden Spinorbital, das dem Atom die niedrigst mögliche Gesamtenergie gibt, einsortiert = Grundzustand

Hundsche Regel: alle entarteten Orbitale werden einfach besetzt, bevor sich Elektronen gegengesetzten Spins paaren.

Warum erst 4s, dann 3d? WW Elektron-Elektron und Elektron-Kern berücksichtigen, Gesamtenergie des Multielektron-Atoms minimieren!

Das Aufbau-Prinzip



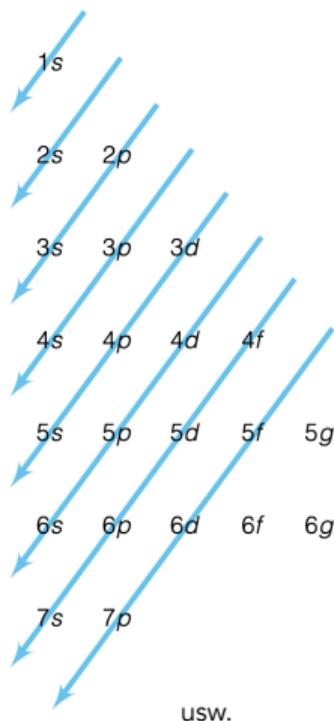
Elektronen werden jeweils im nächsten zur Verfügung stehenden Spinorbital, das dem Atom die niedrigst mögliche Gesamtenergie gibt, einsortiert = Grundzustand

Hundsche Regel: alle entarteten Orbitale werden einfach besetzt, bevor sich Elektronen gegengesetzten Spins paaren.

Warum erst 4s, dann 3d? WW Elektron-Elektron und Elektron-Kern berücksichtigen, Gesamtenergie des Multielektron-Atoms minimieren!

4s größere Wahrscheinlichkeit für Elektron in Kernnähe als 3d, energetisch günstiger, da stabilisierend.

Das Aufbau-Prinzip



Elektronen werden jeweils im nächsten zur Verfügung stehenden Spinorbital, das dem Atom die niedrigst mögliche Gesamtenergie gibt, einsortiert = Grundzustand

Hundsche Regel: alle entarteten Orbitale werden einfach besetzt, bevor sich Elektronen gegengesetzten Spins paaren.

Warum erst 4s, dann 3d? WW Elektron-Elektron und Elektron-Kern berücksichtigen, Gesamtenergie des Multielektron-Atoms minimieren!

4s größere Wahrscheinlichkeit für Elektron in Kernnähe als 3d, energetisch günstiger, da stabilisierend.

Energie-Reihenfolge: Aufbauprinzip; funktioniert für die meisten der ersten 103 Elemente

True or false?

True or false?

- ▶ Das Pauli-Prinzip besagt, dass die Wellenfunktion bei Elektron-Tausch das Vorzeichen ändern muss.

True or false?

- ▶ Das Pauli-Prinzip besagt, dass die Wellenfunktion bei Elektron-Tausch das Vorzeichen ändern muss.
- ▶ Das Pauli-Prinzip besagt, dass zwei Elektronen in einem System sich in mindestens einer QZ unterscheiden müssen.

True or false?

- ▶ Das Pauli-Prinzip besagt, dass die Wellenfunktion bei Elektron-Tausch das Vorzeichen ändern muss.
- ▶ Das Pauli-Prinzip besagt, dass zwei Elektronen in einem System sich in mindestens einer QZ unterscheiden müssen.
- ▶ Das Pauli-Prinzip besagt, dass maximal zwei Elektronen ein Orbital besetzen können.

True or false?

- ▶ Das Pauli-Prinzip besagt, dass die Wellenfunktion bei Elektron-Tausch das Vorzeichen ändern muss.
- ▶ Das Pauli-Prinzip besagt, dass zwei Elektronen in einem System sich in mindestens einer QZ unterscheiden müssen.
- ▶ Das Pauli-Prinzip besagt, dass maximal zwei Elektronen ein Orbital besetzen können.
- ▶ Elektronen werden in das jeweils energetisch nächst niedrige Orbital einsortiert.

True or false?

- ▶ Das Pauli-Prinzip besagt, dass die Wellenfunktion bei Elektron-Tausch das Vorzeichen ändern muss.
- ▶ Das Pauli-Prinzip besagt, dass zwei Elektronen in einem System sich in mindestens einer QZ unterscheiden müssen.
- ▶ Das Pauli-Prinzip besagt, dass maximal zwei Elektronen ein Orbital besetzen können.
- ▶ Elektronen werden in das jeweils energetisch nächst niedrige Orbital einsortiert.
- ▶ In *s*-Orbitalen ist die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in Kernnähe zu finden, kleiner als in *d*-Orbitalen.

Wie finden wir passende Wellenfunktionen? Welche Eigenschaften müssen diese haben?

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

1. Perturbationstheorie (Störungstheorie)

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

1. Perturbationstheorie (Störungstheorie)

Annahme: Jedes System kann durch ein bekanntes, lösbares Ideal-Problem angenähert werden. Der Unterschied zwischen dem bekannten, lösbaren und dem zu bestimmenden System ist eine kleine, sich hinzusummierende Störung, die separat berechnet werden und dann hinzugefügt werden kann.

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

1. Perturbationstheorie (Störungstheorie)

Annahme: Jedes System kann durch ein bekanntes, lösbares Ideal-Problem angenähert werden. Der Unterschied zwischen dem bekannten, lösbaren und dem zu bestimmenden System ist eine kleine, sich hinzusummierende Störung, die separat berechnet werden und dann hinzugefügt werden kann.

$$\hat{H}_{System} = \hat{H}_{ideal} + \hat{H}_{pert} \equiv \hat{H}^o + \hat{H}', \text{ z.B. mit } \hat{H}_{ideal} = \hat{H}_{H,1} + \hat{H}_{H,2} \text{ und } \hat{H}'_{He} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

1. Perturbationstheorie (Störungstheorie)

Annahme: Jedes System kann durch ein bekanntes, lösbares Ideal-Problem angenähert werden. Der Unterschied zwischen dem bekannten, lösbaren und dem zu bestimmenden System ist eine kleine, sich hinzusummierende Störung, die separat berechnet werden und dann hinzugefügt werden kann.

$$\hat{H}_{System} = \hat{H}_{ideal} + \hat{H}_{pert} \equiv \hat{H}^o + \hat{H}', \text{ z.B. mit } \hat{H}_{ideal} = \hat{H}_{H,1} + \hat{H}_{H,2} \text{ und } \hat{H}'_{He} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

dann gilt $\hat{H}_{System} \Psi^{(0)} \approx E_{System} \Psi^{(0)}$.

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

1. Perturbationstheorie (Störungstheorie)

Annahme: Jedes System kann durch ein bekanntes, lösbares Ideal-Problem angenähert werden. Der Unterschied zwischen dem bekannten, lösbaren und dem zu bestimmenden System ist eine kleine, sich hinzusummierende Störung, die separat berechnet werden und dann hinzugefügt werden kann.

$$\hat{H}_{System} = \hat{H}_{ideal} + \hat{H}_{pert} \equiv \hat{H}^o + \hat{H}', \text{ z.B. mit } \hat{H}_{ideal} = \hat{H}_{H,1} + \hat{H}_{H,2} \text{ und } \hat{H}'_{He} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

dann gilt $\hat{H}_{System} \Psi^{(0)} \approx E_{System} \Psi^{(0)}$.

Durch viele Messungen wird der Mittelwert $\langle E \rangle \approx \int (\Psi^{(0)})^* \hat{H}_{System} \Psi^{(0)} d\tau$

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

1. Perturbationstheorie (Störungstheorie)

Annahme: Jedes System kann durch ein bekanntes, lösbares Ideal-Problem angenähert werden. Der Unterschied zwischen dem bekannten, lösbaren und dem zu bestimmenden System ist eine kleine, sich hinzusummierende Störung, die separat berechnet werden und dann hinzugefügt werden kann.

$$\hat{H}_{System} = \hat{H}_{ideal} + \hat{H}_{pert} \equiv \hat{H}^o + \hat{H}', \text{ z.B. mit } \hat{H}_{ideal} = \hat{H}_{H,1} + \hat{H}_{H,2} \text{ und } \hat{H}'_{He} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

dann gilt $\hat{H}_{System} \Psi^{(0)} \approx E_{System} \Psi^{(0)}$.

$$\begin{aligned} \text{Durch viele Messungen wird der Mittelwert } \langle E \rangle &\approx \int (\Psi^{(0)})^* \hat{H}_{System} \Psi^{(0)} d\tau \\ &= \langle E^{(0)} \rangle + \int (\Psi^{(0)})^* \hat{H}' \Psi^{(0)} d\tau \end{aligned}$$

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

1. Perturbationstheorie (Störungstheorie)

Annahme: Jedes System kann durch ein bekanntes, lösbares Ideal-Problem angenähert werden. Der Unterschied zwischen dem bekannten, lösbaren und dem zu bestimmenden System ist eine kleine, sich hinzusummierende Störung, die separat berechnet werden und dann hinzugefügt werden kann.

$$\hat{H}_{System} = \hat{H}_{ideal} + \hat{H}_{pert} \equiv \hat{H}^o + \hat{H}', \text{ z.B. mit } \hat{H}_{ideal} = \hat{H}_{H,1} + \hat{H}_{H,2} \text{ und } \hat{H}'_{He} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

dann gilt $\hat{H}_{System} \Psi^{(0)} \approx E_{System} \Psi^{(0)}$.

Durch viele Messungen wird der Mittelwert $\langle E \rangle \approx \int (\Psi^{(0)})^* \hat{H}_{System} \Psi^{(0)} d\tau$

$$= \langle E^{(0)} \rangle + \int (\Psi^{(0)})^* \hat{H}' \Psi^{(0)} d\tau$$

$$= \langle E^{(0)} \rangle + \langle E^{(1)} \rangle \text{ bestimmt.}$$

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

1. Perturbationstheorie (Störungstheorie)

Annahme: Jedes System kann durch ein bekanntes, lösbares Ideal-Problem angenähert werden. Der Unterschied zwischen dem bekannten, lösbaren und dem zu bestimmenden System ist eine kleine, sich hinzusummierende Störung, die separat berechnet werden und dann hinzugefügt werden kann.

$$\hat{H}_{System} = \hat{H}_{ideal} + \hat{H}_{pert} \equiv \hat{H}^o + \hat{H}', \text{ z.B. mit } \hat{H}_{ideal} = \hat{H}_{H,1} + \hat{H}_{H,2} \text{ und } \hat{H}'_{He} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

dann gilt $\hat{H}_{System} \Psi^{(0)} \approx E_{System} \Psi^{(0)}$.

Durch viele Messungen wird der Mittelwert $\langle E \rangle \approx \int (\Psi^{(0)})^* \hat{H}_{System} \Psi^{(0)} d\tau$

$$= \langle E^{(0)} \rangle + \int (\Psi^{(0)})^* \hat{H}' \Psi^{(0)} d\tau$$

$= \langle E^{(0)} \rangle + \langle E^{(1)} \rangle$ bestimmt. Der zweite Term nennt sich *Korrekturterm 1. Ordnung*.

Störungstheorie zur Bestimmung von E_{System} eines He-Atoms

Störungstheorie zur Bestimmung von E_{System} eines He-Atoms

Störungsterm: Coulombsche Abstoßung zwischen zwei Elektronen

Störungstheorie zur Bestimmung von E_{System} eines He-Atoms

Störungsterm: Coulombsche Abstoßung zwischen zwei Elektronen

$$\langle E^{(1)} \rangle = \int (\Psi^{(0)})^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \Psi^{(0)} d\tau.$$

Störungstheorie zur Bestimmung von E_{System} eines He-Atoms

Störungsterm: Coulombsche Abstoßung zwischen zwei Elektronen

$$\langle E^{(1)} \rangle = \int (\Psi^{(0)})^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \Psi^{(0)} d\tau.$$

Integral lösen: $\langle E^{(1)} \rangle = \frac{5}{4} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) = 5.45 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ mit a_0 : 1. Bohrradius

Störungstheorie zur Bestimmung von E_{System} eines He-Atoms

Störungsterm: Coulombsche Abstoßung zwischen zwei Elektronen

$$\langle E^{(1)} \rangle = \int (\Psi^{(0)})^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \Psi^{(0)} d\tau.$$

Integral lösen: $\langle E^{(1)} \rangle = \frac{5}{4} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) = 5.45 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ mit a_0 : 1. Bohrradius

Damit ergibt sich $E_{He}(pert) = -1.743 \cdot 10^{-17} + 5.45 \cdot 10^{-18} = -1.198 \cdot 10^{-17} \text{ J}$.

Wir kommen dem Experiment näher, nur noch 5.3 % daneben!

Korrektur der Wellenfunktionen in der Störungstheorie

Korrektur der Wellenfunktionen in der Störungstheorie

Jede reale Wellenfunktion kann als eine ideale Wellenfunktion plus die Summe der Beiträge eines Satzes idealer Wellenfunktionen beschrieben werden.

Korrektur der Wellenfunktionen in der Störungstheorie

Jede reale Wellenfunktion kann als eine ideale Wellenfunktion plus die Summe der Beiträge eines Satzes idealer Wellenfunktionen beschrieben werden.

$\Psi_{n,real} \approx \Psi_n^{(0)} + \sum_m a_m \cdot \Psi_m^{(0)}$ mit a_m Expansionskoeffizient.

Korrektur der Wellenfunktionen in der Störungstheorie

Jede reale Wellenfunktion kann als eine ideale Wellenfunktion plus die Summe der Beiträge eines Satzes idealer Wellenfunktionen beschrieben werden.

$\Psi_{n,real} \approx \Psi_n^{(0)} + \sum_m a_m \cdot \Psi_m^{(0)}$ mit a_m Expansionskoeffizient.

$\Psi_{n,real} \approx \Psi_n^{(0)} + \sum_m \left[\frac{\int (\Psi_m^{(0)}) \hat{H}' \Psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right] \cdot \Psi_m^{(0)}$ mit $m \neq n$. Mit beliebiger Anzahl an Termen erweiterbar!

Korrektur der Wellenfunktionen in der Störungstheorie

Jede reale Wellenfunktion kann als eine ideale Wellenfunktion plus die Summe der Beiträge eines Satzes idealer Wellenfunktionen beschrieben werden.

$\Psi_{n,real} \approx \Psi_n^{(0)} + \sum_m a_m \cdot \Psi_m^{(0)}$ mit a_m Expansionskoeffizient.

$\Psi_{n,real} \approx \Psi_n^{(0)} + \sum_m \left[\frac{\int (\Psi_m^{(0)}) \hat{H}' \Psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right] \cdot \Psi_m^{(0)}$ mit $m \neq n$. Mit beliebiger Anzahl an Termen erweiterbar!

Nenner mit Energiedifferenz: wenn die Eigenwertenergien ausreichend unterschiedlich sind, wird der Nenner groß und a_m (vernachlässigbar) klein. D.h. die wichtigsten Korrekturterme der Wellenfunktionen sind Wellenfunktionen, deren Energien nah an den Energien der idealen liegen!

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

2. Variationstheorie oder -prinzip

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

2. Variationstheorie oder -prinzip

Jede Test-Wellenfunktion hat eine mittlere Energie, die gleich groß oder größer ist als die des realen Grundzustands (nie kleiner!). Je kleiner Energie, desto besser Wellenfunktion.

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

2. Variationstheorie oder -prinzip

Jede Test-Wellenfunktion hat eine mittlere Energie, die gleich groß oder größer ist als die des realen Grundzustands (nie kleiner!). Je kleiner Energie, desto besser Wellenfunktion.

Wir schlagen also eine Test-Funktion mit einer Variablen vor, bestimmen damit den Ausdruck der Energie des Systems (mit Hilfe der SG oder dem Ausdruck für die mittlere Energie) und bestimmen dann, welchen Wert die Variable haben muss, um die kleinstmögliche Energie zu erhalten.

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

2. Variationstheorie oder -prinzip

Jede Test-Wellenfunktion hat eine mittlere Energie, die gleich groß oder größer ist als die des realen Grundzustands (nie kleiner!). Je kleiner Energie, desto besser Wellenfunktion.

Wir schlagen also eine Test-Funktion mit einer Variablen vor, bestimmen damit den Ausdruck der Energie des Systems (mit Hilfe der SG oder dem Ausdruck für die mittlere Energie) und bestimmen dann, welchen Wert die Variable haben muss, um die kleinstmögliche Energie zu erhalten.

Ist einmal die Minimal-Energie bestimmt, können auch andere Observablen aus der Funktion abgeleitet werden (dies allerdings ohne Garantie auf Richtigkeit).

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

2. Variationstheorie oder -prinzip

Jede Test-Wellenfunktion hat eine mittlere Energie, die gleich groß oder größer ist als die des realen Grundzustands (nie kleiner!). Je kleiner Energie, desto besser Wellenfunktion.

Wir schlagen also eine Test-Funktion mit einer Variablen vor, bestimmen damit den Ausdruck der Energie des Systems (mit Hilfe der SG oder dem Ausdruck für die mittlere Energie) und bestimmen dann, welchen Wert die Variable haben muss, um die kleinstmögliche Energie zu erhalten.

Ist einmal die Minimal-Energie bestimmt, können auch andere Observablen aus der Funktion abgeleitet werden (dies allerdings ohne Garantie auf Richtigkeit).

Jede Funktion, die die Bedingungen für Wellenfunktionen sowie systeminherente Bedingungen (z. B. Barrieren) erfüllt, eignet sich als Test-Funktion.

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

2. Variationstheorie oder -prinzip

Variationstheorem: $\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \geq E_1$ mit Φ : normierte Test-Wellenfunktion mit anpassbaren Variablen (a, b, c, \dots) für den Grundzustand (angeregte Zustände auch möglich zu berechnen, aber komplizierter)

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

2. Variationstheorie oder -prinzip

Variationstheorem: $\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \geq E_1$ mit Φ : normierte Test-Wellenfunktion mit anpassbaren Variablen (a, b, c, \dots) für den Grundzustand (angeregte Zustände auch möglich zu berechnen, aber komplizierter)

Z.B. $E(a)$ wird null wenn Steigung von E vs $a = 0$: $[\frac{\partial E(a)}{\partial a}]_{\text{bei } a=a_{min}} = 0$ mit $E(a_{min}) = E_{min}$. E_{min} ist die beste Energie, die diese Test-Wellenfunktion geben kann.

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

2. Variationstheorie oder -prinzip

Variationstheorem: $\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \geq E_1$ mit Φ : normierte Test-Wellenfunktion mit anpassbaren Variablen (a, b, c, \dots) für den Grundzustand (angeregte Zustände auch möglich zu berechnen, aber komplizierter)

Z.B. $E(a)$ wird null wenn Steigung von E vs $a = 0$: $[\frac{\partial E(a)}{\partial a}]_{\text{bei } a=a_{min}} = 0$ mit $E(a_{min}) = E_{min}$. E_{min} ist die beste Energie, die diese Test-Wellenfunktion geben kann.

Wenn es mehrere Variablen gibt, gibt das absolute Minimum aller Variablen gleichzeitig die beste Energie.

Es gibt zwei Theorien, die man anwendet, um Lösungen für nicht-exakt lösbare SG zu finden

2. Variationstheorie oder -prinzip

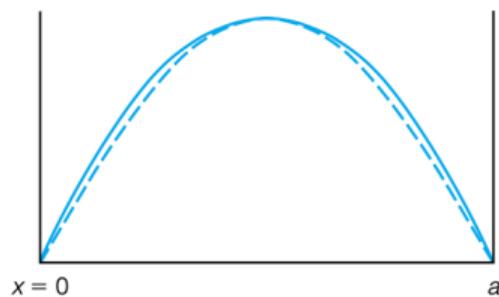
Variationstheorem: $\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \geq E_1$ mit Φ : normierte Test-Wellenfunktion mit anpassbaren Variablen (a, b, c, \dots) für den Grundzustand (angeregte Zustände auch möglich zu berechnen, aber komplizierter)

Z.B. $E(a)$ wird null wenn Steigung von E vs $a = 0$: $[\frac{\partial E(a)}{\partial a}]_{\text{bei } a=a_{\min}} = 0$ mit $E(a_{\min}) = E_{\min}$. E_{\min} ist die beste Energie, die diese Test-Wellenfunktion geben kann.

Wenn es mehrere Variablen gibt, gibt das absolute Minimum aller Variablen gleichzeitig die beste Energie.

→ Die Variationstheorie basiert auf Minimierung der Systemenergie mit Hilfe von Variablen. O.g. Ausdrücke für Grundzustand; angeregte Zustände möglich, aber komplexere Ausdrücke.

Bsp.: Teilchen im Kasten mit Variationstheorie angenähert



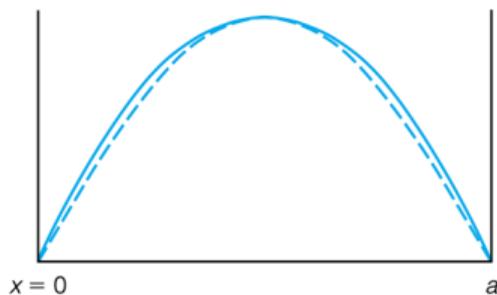
Parabel (durchgezogen)

vs

Sinus (gestrichelt)

Bsp.: Teilchen im Kasten mit Variationstheorie angenähert

$\Phi = ax - x^2$ (erfüllt alle Bedingungen) mit Energie
 $\int_0^a (ax - x^2)^* \hat{H} (ax - x^2) dx$ mit $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$.



Parabel (durchgezogen)

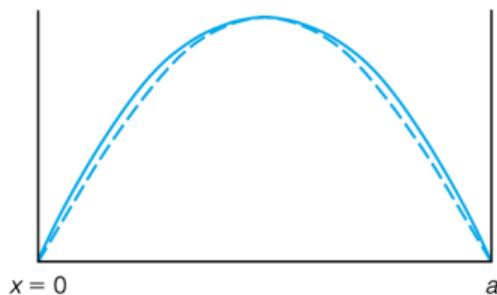
vs

Sinus (gestrichelt)

Bsp.: Teilchen im Kasten mit Variationstheorie angenähert

$\Phi = ax - x^2$ (erfüllt alle Bedingungen) mit Energie $\int_0^a (ax - x^2) \hat{H} (ax - x^2) dx$ mit $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$.

2. Ableitung der Testfunktion = -2, d.h. $\frac{\hbar^2}{m} \int_0^a (ax - x^2) dx$.



Parabel (durchgezogen)

vs

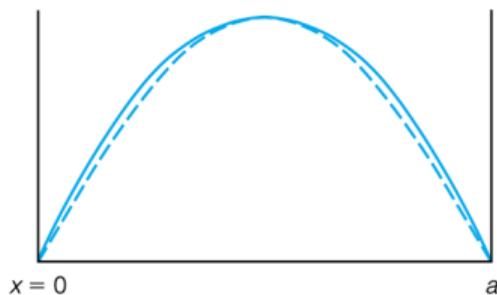
Sinus (gestrichelt)

Bsp.: Teilchen im Kasten mit Variationstheorie angenähert

$\Phi = ax - x^2$ (erfüllt alle Bedingungen) mit Energie $\int_0^a (ax - x^2)^* \hat{H} (ax - x^2) dx$ mit $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$.

2. Ableitung der Testfunktion = -2, d.h. $\frac{\hbar^2}{m} \int_0^a (ax - x^2) dx$.

Integrieren zwischen 0 und a ergibt $\frac{\hbar^2 a^3}{6m}$
(Normierungskonstante ist $\sqrt{30/a^5}$).



Parabel (durchgezogen)

vs

Sinus (gestrichelt)

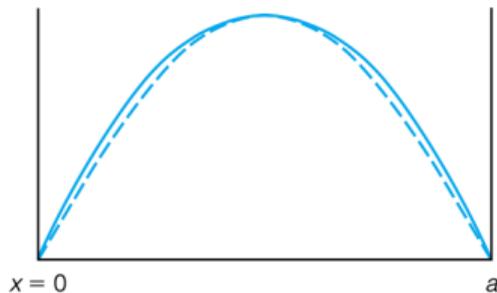
Bsp.: Teilchen im Kasten mit Variationstheorie angenähert

$\Phi = ax - x^2$ (erfüllt alle Bedingungen) mit Energie $\int_0^a (ax - x^2)^* \hat{H} (ax - x^2) dx$ mit $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$.

2. Ableitung der Testfunktion = -2, d.h. $\frac{\hbar^2}{m} \int_0^a (ax - x^2) dx$.

Integrieren zwischen 0 und a ergibt $\frac{\hbar^2 a^3}{6m}$ (Normierungskonstante ist $\sqrt{30/a^5}$).

$E_{Test} = \frac{5\hbar^2}{ma^2} = \frac{5\hbar^2}{4\pi^2 ma^2}$ - vergleichbar mit $\frac{\hbar^2}{8ma^2}$.



Parabel (durchgezogen)

vs

Sinus (gestrichelt)

Bsp.: Teilchen im Kasten mit Variationstheorie angenähert

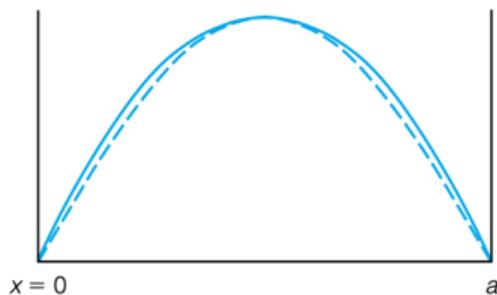
$\Phi = ax - x^2$ (erfüllt alle Bedingungen) mit Energie $\int_0^a (ax - x^2)^* \hat{H} (ax - x^2) dx$ mit $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$.

2. Ableitung der Testfunktion = -2, d.h. $\frac{\hbar^2}{m} \int_0^a (ax - x^2) dx$.

Integrieren zwischen 0 und a ergibt $\frac{\hbar^2 a^3}{6m}$ (Normierungskonstante ist $\sqrt{30/a^5}$).

$E_{Test} = \frac{5\hbar^2}{ma^2} = \frac{5\hbar^2}{4\pi^2 ma^2}$ - vergleichbar mit $\frac{\hbar^2}{8ma^2}$.

Die mit Hilfe der Variationstheorie bestimmte Grundzustandsenergie ist nur etwa 1.3 % größer als die korrekte!



Parabel (durchgezogen)
vs
Sinus (gestrichelt)

Bsp.: Teilchen im Kasten mit Variationstheorie angenähert

$\Phi = ax - x^2$ (erfüllt alle Bedingungen) mit Energie $\int_0^a (ax - x^2)^* \hat{H} (ax - x^2) dx$ mit $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$.

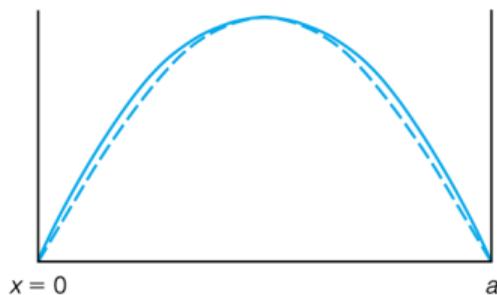
2. Ableitung der Testfunktion = -2, d.h. $\frac{\hbar^2}{m} \int_0^a (ax - x^2) dx$.

Integrieren zwischen 0 und a ergibt $\frac{\hbar^2 a^3}{6m}$ (Normierungskonstante ist $\sqrt{30/a^5}$).

$E_{Test} = \frac{5\hbar^2}{ma^2} = \frac{5\hbar^2}{4\pi^2 ma^2}$ – vergleichbar mit $\frac{\hbar^2}{8ma^2}$.

Die mit Hilfe der Variationstheorie bestimmte Grundzustandsenergie ist nur etwa 1.3 % größer als die korrekte!

↗ Übung: Variationstheorie auf He-Atom anwenden (Abweichung nur noch 1.9 %!), aber rechenintensiver (teurer).



Parabel (durchgezogen)

vs

Sinus (gestrichelt)

Störungstheorie vs Variationstheorie - who wins?

Störungstheorie vs Variationstheorie - who wins?

Beide: Energien präziser bestimmen als Wellenfunktionen, auf beliebige Atom- oder Molekülsysteme anwendbar

Störungstheorie vs Variationstheorie - who wins?

Beide: Energien präziser bestimmen als Wellenfunktionen, auf beliebige Atom- oder Molekülsysteme anwendbar

Variationstheorie – Wunsch: absolute Energie des Systems Rechenleistung spielt keine Rolle

Störungstheorie vs Variationstheorie - who wins?

Beide: Energien präziser bestimmen als Wellenfunktionen, auf beliebige Atom- oder Molekülsysteme anwendbar

Variationstheorie – Wunsch: absolute Energie des Systems Rechenleistung spielt keine Rolle

- ▶ beliebige Funktionen nutzbar, die Bedingungen für Wellenfunktionen und systeminherente Randbedingungen erfüllen

Störungstheorie vs Variationstheorie - who wins?

Beide: Energien präziser bestimmen als Wellenfunktionen, auf beliebige Atom- oder Molekülsysteme anwendbar

Variationstheorie – Wunsch: absolute Energie des Systems Rechenleistung spielt keine Rolle

- ▶ beliebige Funktionen nutzbar, die Bedingungen für Wellenfunktionen und systeminherente Randbedingungen erfüllen
- ▶ ideale Funktionen, die leicht mit dem Computer integrierbar sind, aber die nicht unbedingt echten Wellenfunktionen ähneln (z.B. Gauss-Funktionen)

Störungstheorie vs Variationstheorie - who wins?

Beide: Energien präziser bestimmen als Wellenfunktionen, auf beliebige Atom- oder Molekülsysteme anwendbar

Variationstheorie – Wunsch: absolute Energie des Systems Rechenleistung spielt keine Rolle

- ▶ beliebige Funktionen nutzbar, die Bedingungen für Wellenfunktionen und systeminherente Randbedingungen erfüllen
- ▶ ideale Funktionen, die leicht mit dem Computer integrierbar sind, aber die nicht unbedingt echten Wellenfunktionen ähneln (z.B. Gauss-Funktionen)
- ▶ je kleiner die bestimmte Energie, desto besser Energie und Wellenfunktion - Minimierungsansatz

Störungstheorie vs Variationstheorie - who wins?

Beide: Energien präziser bestimmen als Wellenfunktionen, auf beliebige Atom- oder Molekülsysteme anwendbar

Variationstheorie – Wunsch: absolute Energie des Systems Rechenleistung spielt keine Rolle

- ▶ beliebige Funktionen nutzbar, die Bedingungen für Wellenfunktionen und systeminherente Randbedingungen erfüllen
- ▶ ideale Funktionen, die leicht mit dem Computer integrierbar sind, aber die nicht unbedingt echten Wellenfunktionen ähneln (z.B. Gauss-Funktionen)
- ▶ je kleiner die bestimmte Energie, desto besser Energie und Wellenfunktion - Minimierungsansatz
- ▶ große Anzahl an Gleichungen erfordert viel Computerzeit (teuer)

Störungstheorie vs Variationstheorie - who wins?

Beide: Energien präziser bestimmen als Wellenfunktionen, auf beliebige Atom- oder Molekülsysteme anwendbar

Störungstheorie vs Variationstheorie - who wins?

Beide: Energien präziser bestimmen als Wellenfunktionen, auf beliebige Atom- oder Molekülsysteme anwendbar

Störungstheorie – Wunsch: definierte \hat{H} und Wellenfunktion, geringe Rechenleistung

Störungstheorie vs Variationstheorie - who wins?

Beide: Energien präziser bestimmen als Wellenfunktionen, auf beliebige Atom- oder Molekülsysteme anwendbar

Störungstheorie – Wunsch: definierte \hat{H} und Wellenfunktion, geringe Rechenleistung

- ▶ undefinierter als VT: bestimmte Energie kann zu hoch oder zu niedrig sein

Störungstheorie vs Variationstheorie - who wins?

Beide: Energien präziser bestimmen als Wellenfunktionen, auf beliebige Atom- oder Molekülsysteme anwendbar

Störungstheorie – Wunsch: definierte \hat{H} und Wellenfunktion, geringe Rechenleistung

- ▶ undefinierter als VT: bestimmte Energie kann zu hoch oder zu niedrig sein
- ▶ Störungs- \hat{H} s so bestimmbar, dass sie mathematisch sinnvoll sind und ihr Verhalten bekannt ist (z.B. elektrische oder magnetische, 2- oder 3-Teilchen-, Dipol-Dipol-, dipolinduzierte Dipol- oder Kristallfeld-Wechselwirkungen)

Störungstheorie vs Variationstheorie - who wins?

Beide: Energien präziser bestimmen als Wellenfunktionen, auf beliebige Atom- oder Molekülsysteme anwendbar

Störungstheorie – Wunsch: definierte \hat{H} und Wellenfunktion, geringe Rechenleistung

- ▶ undefinierter als VT: bestimmte Energie kann zu hoch oder zu niedrig sein
- ▶ Störungs- \hat{H} s so bestimmbar, dass sie mathematisch sinnvoll sind und ihr Verhalten bekannt ist (z.B. elektrische oder magnetische, 2- oder 3-Teilchen-, Dipol-Dipol-, dipolinduzierte Dipol- oder Kristallfeld-Wechselwirkungen)
- ▶ Wellenfunktionen auch oft sinnvoll, da nur kleine Störung idealer, bekannter Wellenfunktionen; Gesamtfunktion Summer vieler kleiner Teile

Störungstheorie vs Variationstheorie - who wins?

Beide: Energien präziser bestimmen als Wellenfunktionen, auf beliebige Atom- oder Molekülsysteme anwendbar

Störungstheorie – Wunsch: definierte \hat{H} und Wellenfunktion, geringe Rechenleistung

- ▶ undefinierter als VT: bestimmte Energie kann zu hoch oder zu niedrig sein
- ▶ Störungs- \hat{H} s so bestimmbar, dass sie mathematisch sinnvoll sind und ihr Verhalten bekannt ist (z.B. elektrische oder magnetische, 2- oder 3-Teilchen-, Dipol-Dipol-, dipolinduzierte Dipol- oder Kristallfeld-Wechselwirkungen)
- ▶ Wellenfunktionen auch oft sinnvoll, da nur kleine Störung idealer, bekannter Wellenfunktionen; Gesamtfunktion Summer vieler kleiner Teile
- ▶ oft auch von Hand rechenbar

Störungstheorie vs Variationstheorie - who wins?

Beide: Energien präziser bestimmen als Wellenfunktionen, auf beliebige Atom- oder Molekülsysteme anwendbar

Störungstheorie – Wunsch: definierte \hat{H} und Wellenfunktion, geringe Rechenleistung

- ▶ undefinierter als VT: bestimmte Energie kann zu hoch oder zu niedrig sein
- ▶ Störungs- \hat{H} s so bestimmbar, dass sie mathematisch sinnvoll sind und ihr Verhalten bekannt ist (z.B. elektrische oder magnetische, 2- oder 3-Teilchen-, Dipol-Dipol-, dipolinduzierte Dipol- oder Kristallfeld-Wechselwirkungen)
- ▶ Wellenfunktionen auch oft sinnvoll, da nur kleine Störung idealer, bekannter Wellenfunktionen; Gesamtfunktion Summer vieler kleiner Teile
- ▶ oft auch von Hand rechenbar

Obwohl SG für reale Mehrelektronensysteme nicht analytisch gelöst werden kann, kann sie numerisch mit Hilfe dieser Ansätze gelöst werden und quasi exakt Werte für Observable bestimmen (ggfs besser als das Experiment!).

True or false?

True or false?

- ▶ Mit Hilfe der Störungstheorie lassen sich exakte Lösungen für die Schrödinger-Gleichung finden.

True or false?

- ▶ Mit Hilfe der Störungstheorie lassen sich exakte Lösungen für die Schrödinger-Gleichung finden.
- ▶ Bei der ST wird einer bekannten Wellenfunktion eine weitere Störungsfunktion, die separat berechnet werden kann, hinzuaddiert.

True or false?

- ▶ Mit Hilfe der Störungstheorie lassen sich exakte Lösungen für die Schrödinger-Gleichung finden.
- ▶ Bei der ST wird einer bekannten Wellenfunktion eine weitere Störungsfunktion, die separat berechnet werden kann, hinzuaddiert.
- ▶ Der Störungsterm bzw. Korrekturterm beruht oft auf bekannten klassischen Ausdrücken für Teilchen-Wechselwirkungen.

True or false?

- ▶ Mit Hilfe der Störungstheorie lassen sich exakte Lösungen für die Schrödinger-Gleichung finden.
- ▶ Bei der ST wird einer bekannten Wellenfunktion eine weitere Störungsfunktion, die separat berechnet werden kann, hinzuaddiert.
- ▶ Der Störungsterm bzw. Korrekturterm beruht oft auf bekannten klassischen Ausdrücken für Teilchen-Wechselwirkungen.
- ▶ Die Variationstheorie basiert auf dem Fakt, dass jede Test-Wellenfunktion eine zu kleine Energie im Vergleich zur realen liefert.

True or false?

- ▶ Mit Hilfe der Störungstheorie lassen sich exakte Lösungen für die Schrödinger-Gleichung finden.
- ▶ Bei der ST wird einer bekannten Wellenfunktion eine weitere Störungsfunktion, die separat berechnet werden kann, hinzuaddiert.
- ▶ Der Störungsterm bzw. Korrekturterm beruht oft auf bekannten klassischen Ausdrücken für Teilchen-Wechselwirkungen.
- ▶ Die Variationstheorie basiert auf dem Fakt, dass jede Test-Wellenfunktion eine zu kleine Energie im Vergleich zur realen liefert.
- ▶ Die beste Test-Funktion ist diejenige, die den kleinsten Energiewert liefert.

True or false?

- ▶ Mit Hilfe der Störungstheorie lassen sich exakte Lösungen für die Schrödinger-Gleichung finden.
- ▶ Bei der ST wird einer bekannten Wellenfunktion eine weitere Störungsfunktion, die separat berechnet werden kann, hinzuaddiert.
- ▶ Der Störungsterm bzw. Korrekturterm beruht oft auf bekannten klassischen Ausdrücken für Teilchen-Wechselwirkungen.
- ▶ Die Variationstheorie basiert auf dem Fakt, dass jede Test-Wellenfunktion eine zu kleine Energie im Vergleich zur realen liefert.
- ▶ Die beste Test-Funktion ist diejenige, die den kleinsten Energiewert liefert.
- ▶ Als Test-Funktionen eignet sich jede beliebige Funktion.

True or false?

- ▶ Mit Hilfe der Störungstheorie lassen sich exakte Lösungen für die Schrödinger-Gleichung finden.
- ▶ Bei der ST wird einer bekannten Wellenfunktion eine weitere Störungsfunktion, die separat berechnet werden kann, hinzuaddiert.
- ▶ Der Störungsterm bzw. Korrekturterm beruht oft auf bekannten klassischen Ausdrücken für Teilchen-Wechselwirkungen.
- ▶ Die Variationstheorie basiert auf dem Fakt, dass jede Test-Wellenfunktion eine zu kleine Energie im Vergleich zur realen liefert.
- ▶ Die beste Test-Funktion ist diejenige, die den kleinsten Energiewert liefert.
- ▶ Als Test-Funktionen eignet sich jede beliebige Funktion.
- ▶ Beide Theorien erlauben eine präzisere Annäherung von Wellenfunktionen als von Energien und anderen Observablen.

Die Born-Oppenheimer- (BO-) Näherung ermöglicht Berechnungen von Moleküleigenschaften

Kerne sind so viel langsamer als Elektronen, so dass wir ihre Bewegungen separat betrachten können.



https://de.wikipedia.org/wiki/Max_Born



https://en.wikipedia.org/wiki/J._Robert_Oppenheimer

Die Born-Oppenheimer- (BO-) Näherung ermöglicht Berechnungen von Moleküleigenschaften

Kerne sind so viel langsamer als Elektronen, so dass wir ihre Bewegungen separat betrachten können.



https://de.wikipedia.org/wiki/Max_Born

Molekül = Ansammlung von chemisch gebundenen Atomen (keine Ionen).



https://en.wikipedia.org/wiki/J._Robert_Oppenheimer

Die Born-Oppenheimer- (BO-) Näherung ermöglicht Berechnungen von Moleküleigenschaften

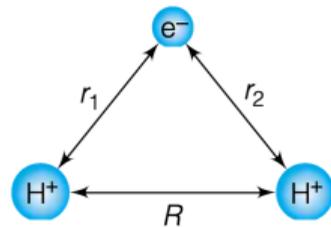
Kerne sind so viel langsamer als Elektronen, so dass wir ihre Bewegungen separat betrachten können.



https://de.wikipedia.org/wiki/Max_Born

Molekül = Ansammlung von chemisch gebundenen Atomen (keine Ionen).

Einfachstes zwei-atomiges Molekül: H_2^+ .



https://en.wikipedia.org/wiki/J._Robert_Oppenheimer

Die Born-Oppenheimer- (BO-) Näherung ermöglicht Berechnungen von Moleküleigenschaften

Kerne sind so viel langsamer als Elektronen, so dass wir ihre Bewegungen separat betrachten können.



https://de.wikipedia.org/wiki/Max_Born

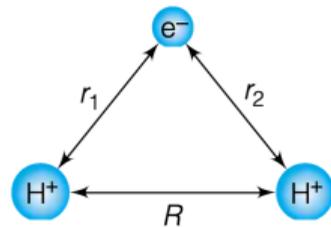


https://en.wikipedia.org/wiki/J._Robert_Oppenheimer

Molekül = Ansammlung von chemisch gebundenen Atomen (keine Ionen).

Einfachstes zwei-atomiges Molekül: H_2^+ .

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{p1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{p2}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \text{ mit } p: \text{ Proton}$$



Die Born-Oppenheimer- (BO-) Näherung ermöglicht Berechnungen von Moleküleigenschaften

Kerne sind so viel langsamer als Elektronen, so dass wir ihre Bewegungen separat betrachten können.



https://de.wikipedia.org/wiki/Max_Born

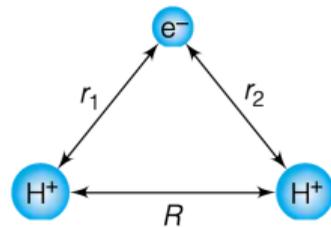


https://en.wikipedia.org/wiki/J._Robert_Oppenheimer

Molekül = Ansammlung von chemisch gebundenen Atomen (keine Ionen).

Einfachstes zwei-atomiges Molekül: H_2^+ .

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{p1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{p2}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \text{ mit } p: \text{ Proton}$$



BO: Kern ca. 1836 x so schwer wie Elektron, daher viel langsamer, im Vergleich zu Elektron bewegen sie sich quasi nicht. Kerne und Elektronen können separat betrachtet werden!
= Basis für QM von Molekülen

Die Born-Oppenheimer- (BO-) Näherung ermöglicht Berechnungen von Moleküleigenschaften

Kerne sind so viel langsamer als Elektronen, so dass wir ihre Bewegungen separat betrachten können.

Die Born-Oppenheimer- (BO-) Näherung ermöglicht Berechnungen von Moleküleigenschaften

Kerne sind so viel langsamer als Elektronen, so dass wir ihre Bewegungen separat betrachten können.

Molekülfunktion separieren in Kern- und Elektron-Teile: $\Psi_M = \Psi_K \times \Psi_e$

Die Born-Oppenheimer- (BO-) Näherung ermöglicht Berechnungen von Moleküleigenschaften

Kerne sind so viel langsamer als Elektronen, so dass wir ihre Bewegungen separat betrachten können.

Molekülfunktion separieren in Kern- und Elektron-Teile: $\Psi_M = \Psi_K \times \Psi_e$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{p1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{p2}^2 + E_e(R)\right) \Psi_K = E_K \Psi_K \text{ und}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\right) \Psi_e = E_e \Psi_e$$

müssen beide gleichzeitig gelöst werden

Die Born-Oppenheimer- (BO-) Näherung ermöglicht Berechnungen von Moleküleigenschaften

Kerne sind so viel langsamer als Elektronen, so dass wir ihre Bewegungen separat betrachten können.

Molekülfunktion separieren in Kern- und Elektron-Teile: $\Psi_M = \Psi_K \times \Psi_e$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{p1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{p2}^2 + E_e(R)\right) \Psi_K = E_K \Psi_K \text{ und}$$

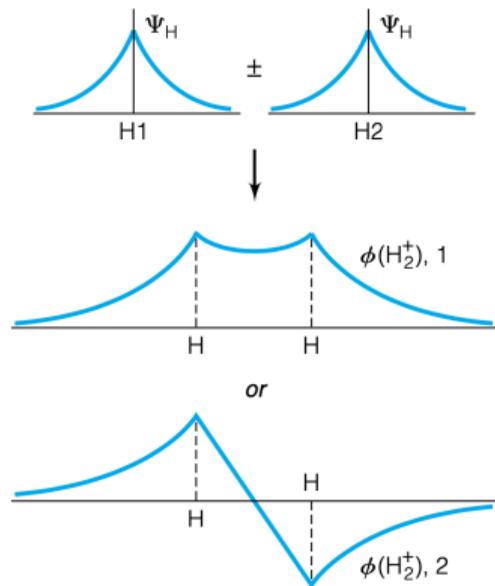
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\right) \Psi_e = E_e \Psi_e$$

müssen beide gleichzeitig gelöst werden

K_K vernachlässigen, K-K Abstoßung für GG-R klassisch evaluieren und in V-Term des Elektron-Teils einsetzen, mit Störungs- oder Variationsansatz SG lösen.

Der Elektronen-Teil der Wellenfunktion eines Moleküls kann mittels LCAO-MO-Theorie bestimmt werden

Linearkombination von Atomorbitalen – Molekülorbitale

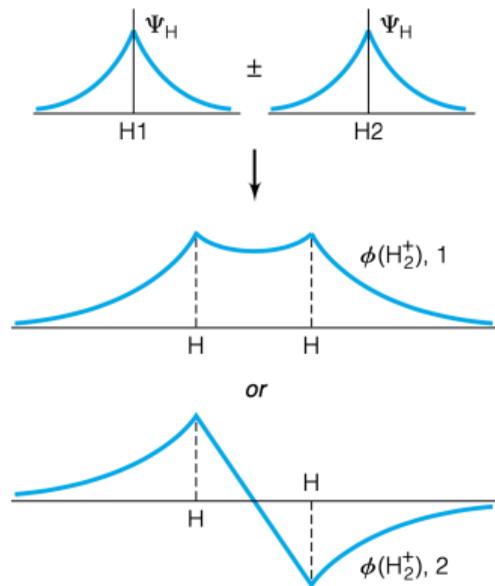


kugelsym s vs zylindrisch sym. σ

Der Elektronen-Teil der Wellenfunktion eines Moleküls kann mittels LCAO-MO-Theorie bestimmt werden

Linearkombination von Atomorbitalen – Molekülorbitale

Elektron in Molekül hat eine Wellenfunktion, die sich über das gesamte Molekül erstreckt. Nicht lokalisiert an Atom!



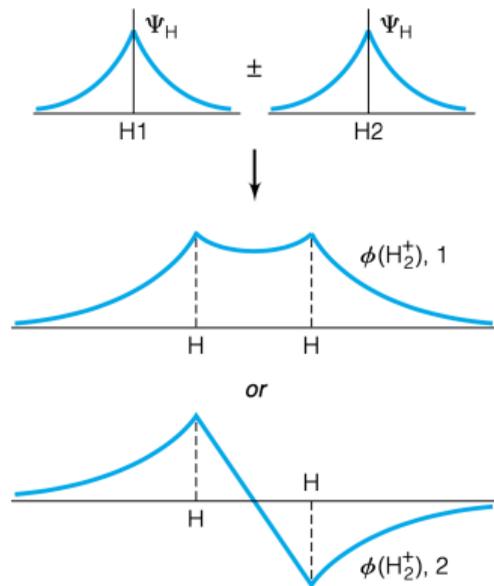
kugelsym s vs zylindrisch sym. σ

Der Elektronen-Teil der Wellenfunktion eines Moleküls kann mittels LCAO-MO-Theorie bestimmt werden

Linearkombination von Atomorbitalen – Molekülorbitale

Elektron in Molekül hat eine Wellenfunktion, die sich über das gesamte Molekül erstreckt. Nicht lokalisiert an Atom!

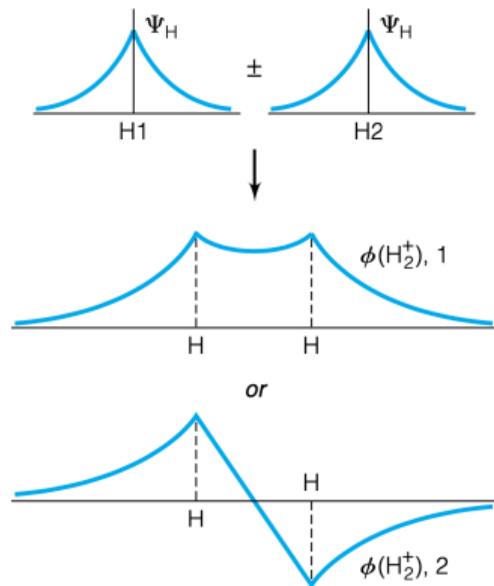
Linearkombination von Atomorbitalen: mathematisch Molekülorbitale konstruieren



kugelsym s vs zylindrisch sym. σ

Der Elektronen-Teil der Wellenfunktion eines Moleküls kann mittels LCAO-MO-Theorie bestimmt werden

Linearkombination von Atomorbitalen – Molekülorbitale



Elektron in Molekül hat eine Wellenfunktion, die sich über das gesamte Molekül erstreckt. Nicht lokalisiert an Atom!

Linearkombination von Atomorbitalen: mathematisch Molekülorbitale konstruieren

$$\Phi_{H_2^+,1} = c_1(\Psi_{H(1)} + \Psi_{H(2)}) \text{ und}$$

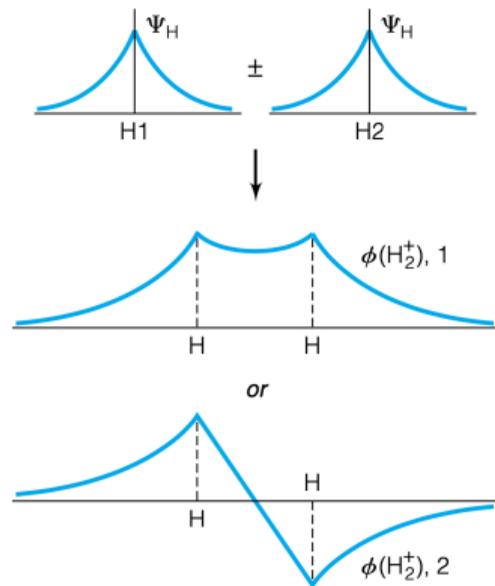
$$\Phi_{H_2^+,1} = c_2(\Psi_{H(1)} - \Psi_{H(2)}) \text{ mit } c_1, c_2: \text{Konstanten.}$$

Keine Orthonormalität!

kugelsym s vs zylindrisch sym. σ

Der Elektronen-Teil der Wellenfunktion eines Moleküls kann mittels LCAO-MO-Theorie bestimmt werden

Linearkombination von Atomorbitalen – Molekülorbitale



kugelsym s vs zylindrisch sym. σ

Elektron in Molekül hat eine Wellenfunktion, die sich über das gesamte Molekül erstreckt. Nicht lokalisiert an Atom!

Linearkombination von Atomorbitalen: mathematisch Molekülorbitale konstruieren

$$\Phi_{H_2^+,1} = c_1(\Psi_{H(1)} + \Psi_{H(2)}) \text{ und}$$

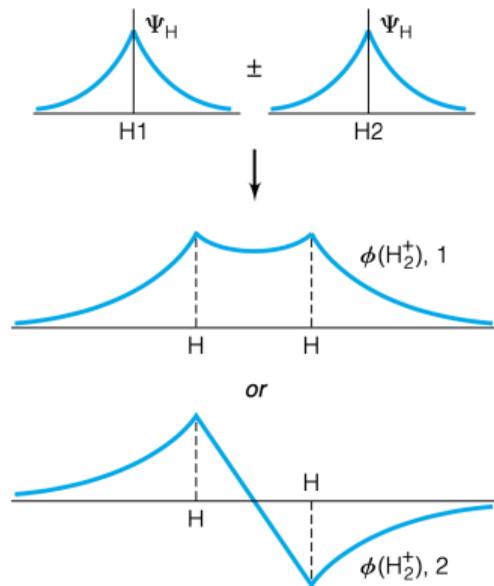
$$\Phi_{H_2^+,1} = c_2(\Psi_{H(1)} - \Psi_{H(2)}) \text{ mit } c_1, c_2: \text{Konstanten.}$$

Keine Orthonormalität!

Aus n AO ergeben sich n linear unabhängige Kombinationen, um n MO zu beschreiben.

Der Elektronen-Teil der Wellenfunktion eines Moleküls kann mittels LCAO-MO-Theorie bestimmt werden

Linearkombination von Atomorbitalen – Molekülorbitale



kugelsym s vs zylindrisch sym. σ

Elektron in Molekül hat eine Wellenfunktion, die sich über das gesamte Molekül erstreckt. Nicht lokalisiert an Atom!

Linearkombination von Atomorbitalen: mathematisch Molekülorbitale konstruieren

$$\Phi_{H_2^+, 1} = c_1(\Psi_{H(1)} + \Psi_{H(2)}) \text{ und}$$

$$\Phi_{H_2^+, 1} = c_2(\Psi_{H(1)} - \Psi_{H(2)}) \text{ mit } c_1, c_2: \text{Konstanten.}$$

Keine Orthonormalität!

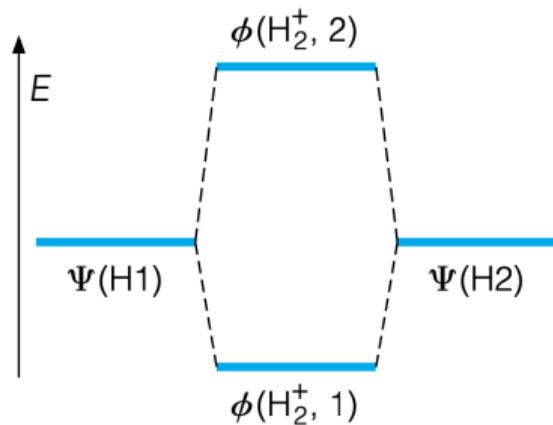
Aus n AO ergeben sich n linear unabhängige Kombinationen, um n MO zu beschreiben.

Durch Normierung erhalten wir

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}}} \text{ und } c_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{12}}} \text{ mit } S_{12}:$$

$$\text{Überlappintegral } \int \Psi_{H(1)}^* \Psi_{H(2)} d\tau$$

Mittels LCAO-MO können wir die Gesamtenergie eines Moleküls bestimmen

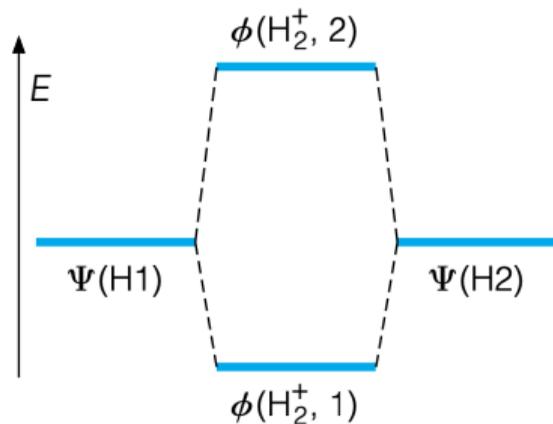


keine symmetrische
Aufspaltung der beiden MOs

Mittels LCAO-MO können wir die Gesamtenergie eines Moleküls bestimmen

Durchschnittsenergien der zwei H_2^+ MOs (rein elektronischer \hat{H}):

$$E_1 = c_1^2 \int (\psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} + \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} + \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} + \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(2)}) d\tau$$



keine symmetrische
Aufspaltung der beiden MOs

Mittels LCAO-MO können wir die Gesamtenergie eines Moleküls bestimmen

Durchschnittsenergien der zwei H_2^+ MOs (rein elektronischer \hat{H}):

$$E_1 = c_1^2 \int (\psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} + \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} + \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} + \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(2)}) d\tau$$

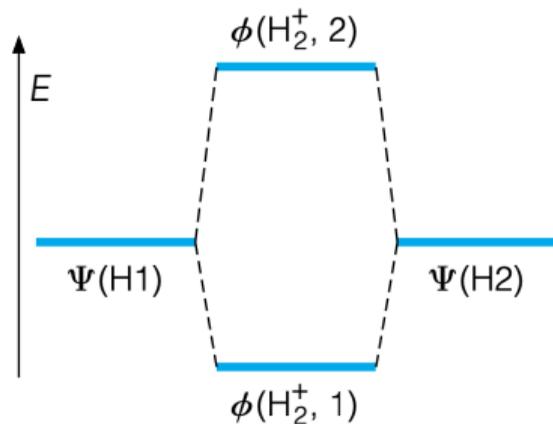
substituieren mit AO-Energien:

$$H_{11} = H_{22} \equiv \int \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} d\tau = \int \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} d\tau$$

und

$$H_{21} = H_{12} \equiv \int \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} d\tau = \int \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} d\tau$$

(mix: Resonanzintegrale)



keine symmetrische
Aufspaltung der beiden MOs

Mittels LCAO-MO können wir die Gesamtenergie eines Moleküls bestimmen

Durchschnittsenergien der zwei H_2^+ MOs (rein elektronischer \hat{H}):

$$E_1 = c_1^2 \int (\psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} + \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} + \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} + \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(2)}) d\tau$$

substituieren mit AO-Energien:

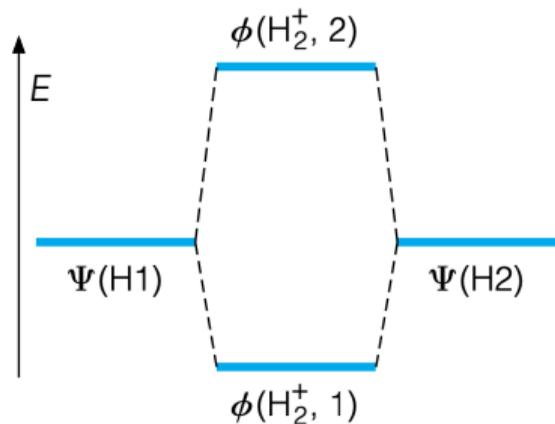
$$H_{11} = H_{22} \equiv \int \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} d\tau = \int \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} d\tau$$

und

$$H_{21} = H_{12} \equiv \int \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} d\tau = \int \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} d\tau$$

(mix: Resonanzintegrale)

$$\text{Substitution ergibt: } E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \text{ und } E_2 = \frac{H_{22} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$



keine symmetrische
Aufspaltung der beiden MOs

Mittels LCAO-MO können wir die Gesamtenergie eines Moleküls bestimmen

Durchschnittsenergien der zwei H_2^+ MOs (rein elektronischer \hat{H}):

$$E_1 = c_1^2 \int (\psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} + \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} + \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} + \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(2)}) d\tau$$

substituieren mit AO-Energien:

$$H_{11} = H_{22} \equiv \int \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} d\tau = \int \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} d\tau$$

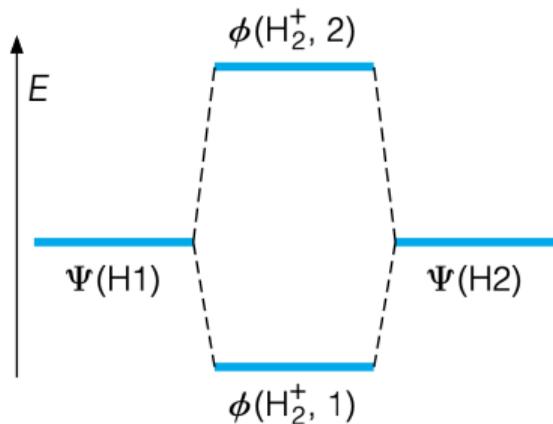
und

$$H_{21} = H_{12} \equiv \int \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} d\tau = \int \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} d\tau$$

(mix: Resonanzintegrale)

Substitution ergibt: $E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$ und $E_2 = \frac{H_{22} - H_{12}}{1 - S_{12}}$

Die Summe der MOs ist *nicht* gleich der Summe der AOs! Kern-Kern-Abstoßung!



keine symmetrische
Aufspaltung der beiden MOs

Mittels LCAO-MO können wir die Gesamtenergie eines Moleküls bestimmen

Durchschnittsenergien der zwei H_2^+ MOs (rein elektronischer \hat{H}):

$$E_1 = c_1^2 \int (\psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} + \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} + \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} + \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(2)}) d\tau$$

substituieren mit AO-Energien:

$$H_{11} = H_{22} \equiv \int \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} d\tau = \int \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} d\tau$$

und

$$H_{21} = H_{12} \equiv \int \psi_{H(1)}^* \hat{H} \psi_{H(2)} d\tau = \int \psi_{H(2)}^* \hat{H} \psi_{H(1)} d\tau$$

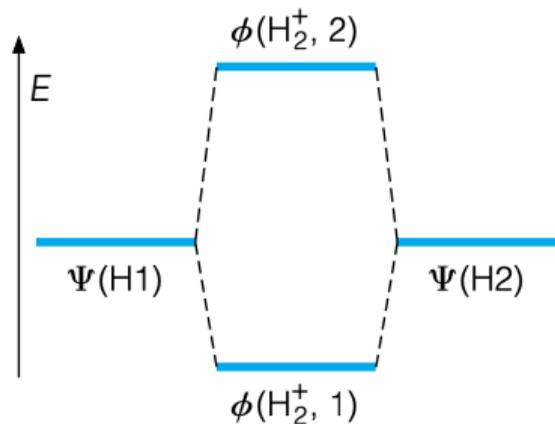
(mix: Resonanzintegrale)

Substitution ergibt: $E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$ und $E_2 = \frac{H_{22} - H_{12}}{1 - S_{12}}$

Die Summe der MOs ist *nicht* gleich der Summe der AOs! Kern-Kern-Abstoßung!

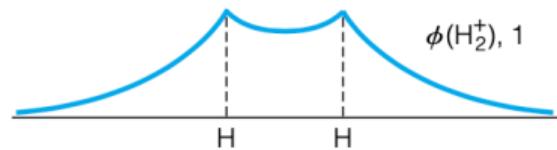
Integrale lösen zu: $H_{12} = E_{11} S_{12} + 2E_{11} e^{-R/a_0} (1 + \frac{R}{a_0})$ und $S_{12} = e^{-R/a_0} (1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2})$

mit E_{11} : H-Atom-1s-Energie, a_0 : 1. Bohr-Radius

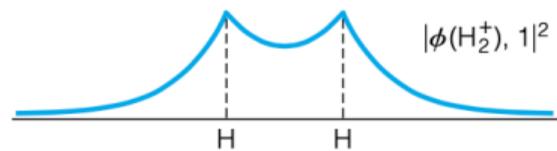


keine symmetrische
Aufspaltung der beiden MOs

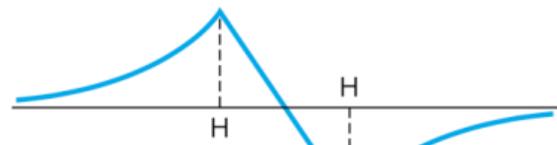
$|\Phi|^2$ gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Molekül



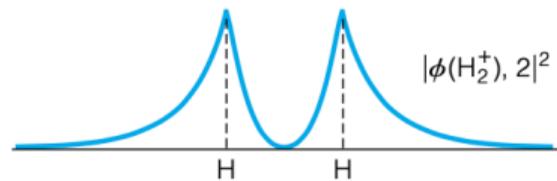
(a)



(b)

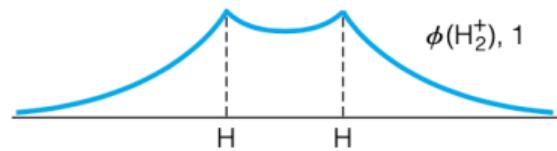


(c)

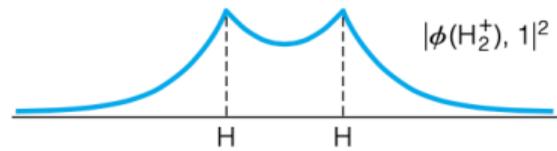


(d)

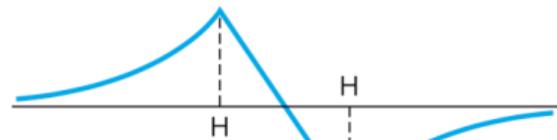
$|\Phi|^2$ gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Molekül



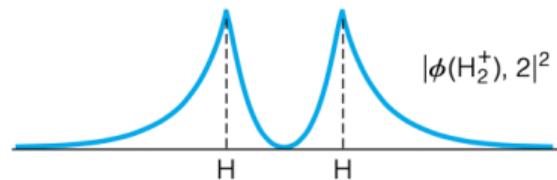
(a)



(b)



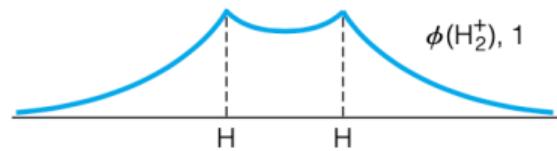
(c)



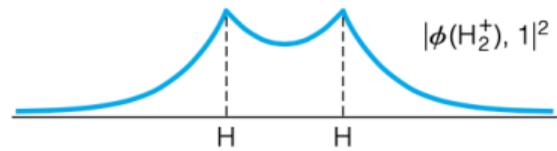
(d)

MO mit niedriger Energie: Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektron in der Region zwischen den Kernen ist größer als bei separaten Atomen. Verringert Kern-Kern-Abstoßung, stabilisiert System, verringert Gesamtenergie = bindendes Orbital!

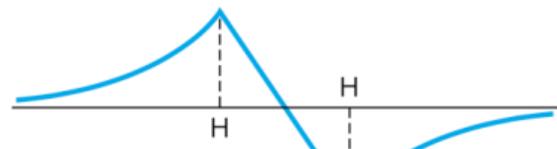
$|\Phi|^2$ gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Molekül



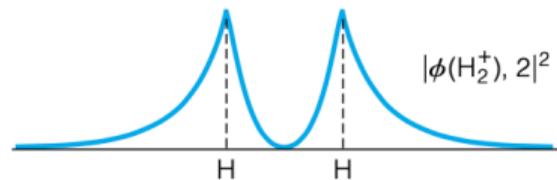
(a)



(b)



(c)

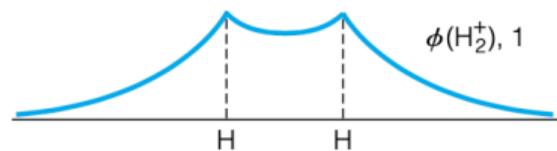


(d)

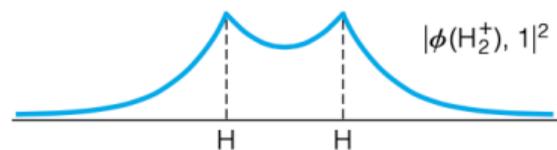
MO mit niedriger Energie: Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektron in der Region zwischen den Kernen ist größer als bei separaten Atomen. Verringert Kern-Kern-Abstoßung, stabilisiert System, verringert Gesamtenergie = bindendes Orbital!

MO mit höherer Energie: Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektron in der Region außerhalb der Kerne ist größer als bei separaten Atomen, geringer zwischen den Kernen (mit Knotenfläche). Vergrößert Kern-Kern-Abstoßung, destabilisiert System, erhöht Gesamtenergie = antibindendes Orbital! (mit * markiert)

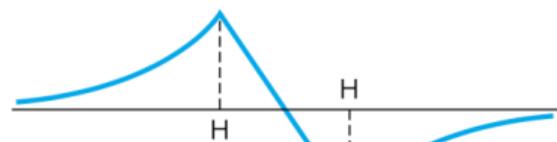
$|\Phi|^2$ gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Molekül



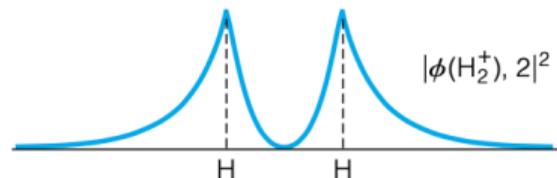
(a)



(b)



(c)



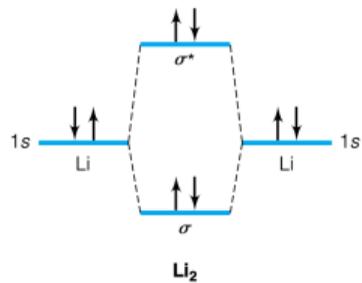
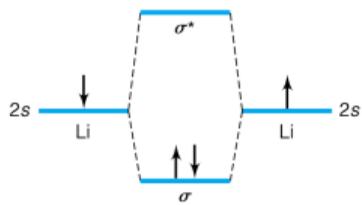
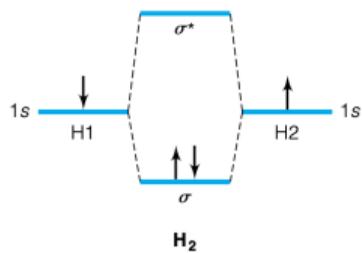
(d)

MO mit niedriger Energie: Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektron in der Region zwischen den Kernen ist größer als bei separaten Atomen. Verringert Kern-Kern-Abstoßung, stabilisiert System, verringert Gesamtenergie = bindendes Orbital!

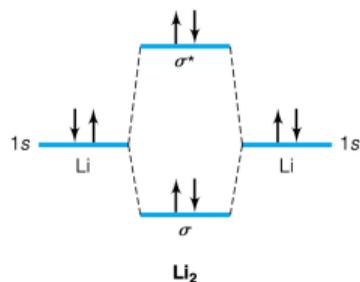
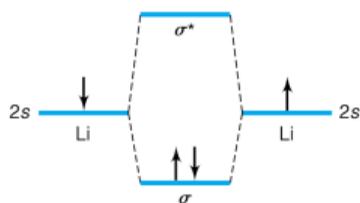
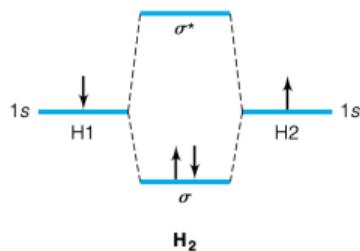
MO mit höherer Energie: Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektron in der Region außerhalb der Kerne ist größer als bei separaten Atomen, geringer zwischen den Kernen (mit Knotenfläche). Vergrößert Kern-Kern-Abstoßung, destabilisiert System, erhöht Gesamtenergie = antibindendes Orbital! (mit * markiert)

Bindungsordnung $n = \frac{n_b - n_{antib}}{2}$, qualitative Abschätzung der Stärke der Bindung und Bindungsanzahl (Einfach-, Doppel-, Dreifach-B.)

Beispiele MOs H_2 und Li_2

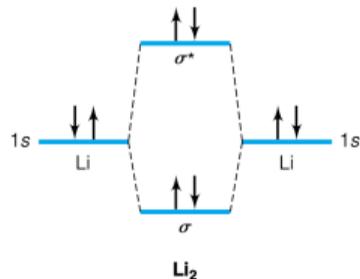
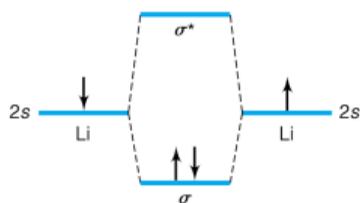
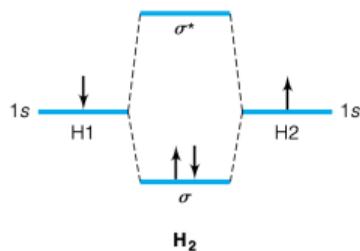


Beispiele MOs H_2 und Li_2



H_2 : zwei Elektronen nach Pauli-Prinzip mit gegengesetztem in bindendes σ Orbital setzen, Gesamtenergie des Systems niedriger als zwei separate Atome, stabile Verbindung. Antibindendes σ^* bleibt leer. Spin-Orbital-Wellenfunktion muss antisymmetrisch in Bezug auf einen Elektronentausch sein.

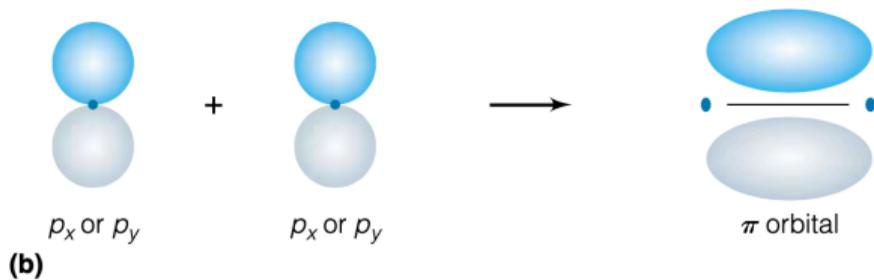
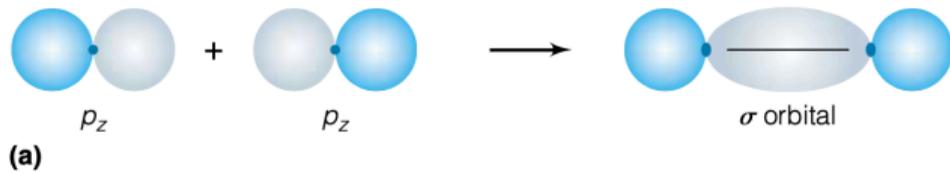
Beispiele MOs H_2 und Li_2



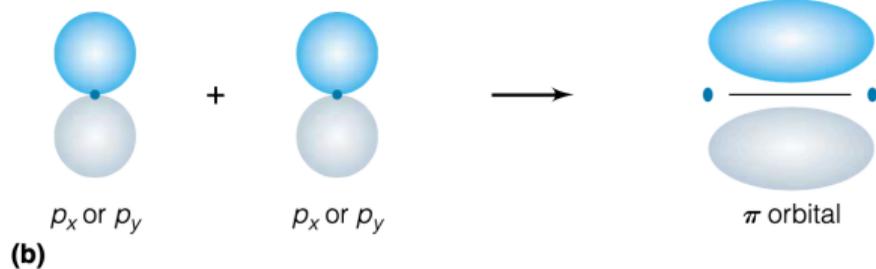
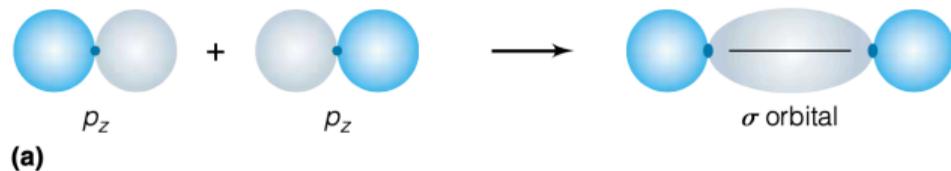
H_2 : zwei Elektronen nach Pauli-Prinzip mit gegengesetztem in bindendes σ Orbital setzen, Gesamtenergie des Systems niedriger als zwei separate Atome, stabile Verbindung. Antibindendes σ^* bleibt leer. Spin-Orbital-Wellenfunktion muss antisymmetrisch in Bezug auf einen Elektronentausch sein.

Li_2 und größere Moleküle: nur zwei AOs, die energetisch nahe beieinander liegen, formen gemeinsam MO, d.h. $1s$ mit $1s$ und $2s$ mit $2s$

Symmetrien von MOs aus p -AOs



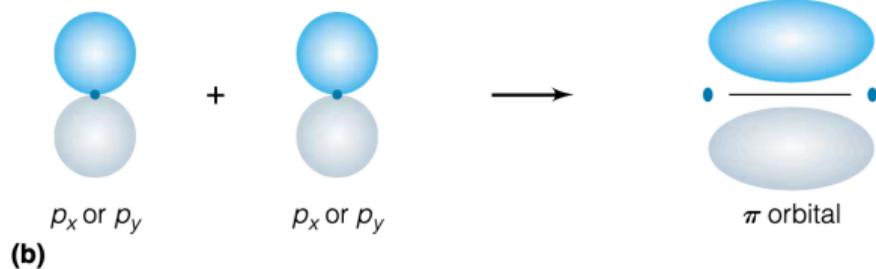
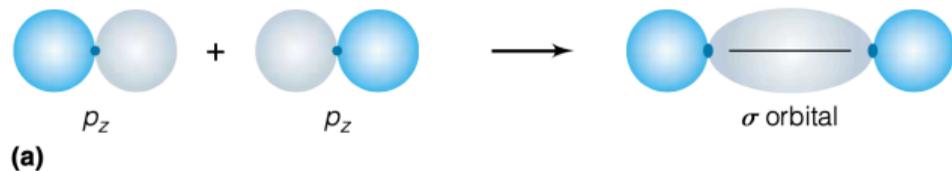
Symmetrien von MOs aus p -AOs



Wenn p -AOs involviert sind:
räumliche Symmetrie beachten!

p_z AOs formen σ MOs

Symmetrien von MOs aus p -AOs

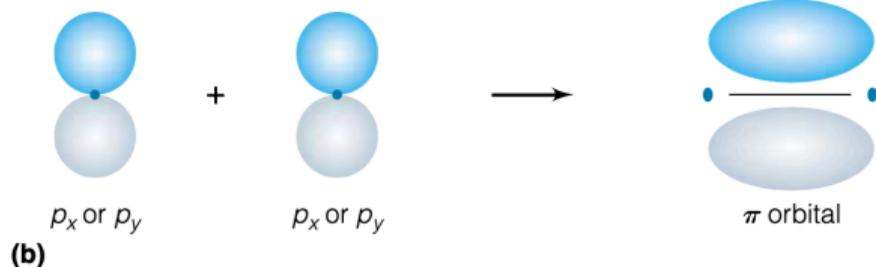
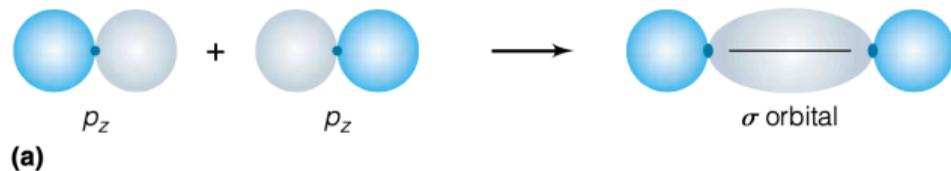


Wenn p -AOs involviert sind:
räumliche Symmetrie beachten!

p_z AOs formen σ MOs

p_x, p_y hingegen π MOs mit
internuklearer Knotenachse.

Symmetrien von MOs aus p -AOs



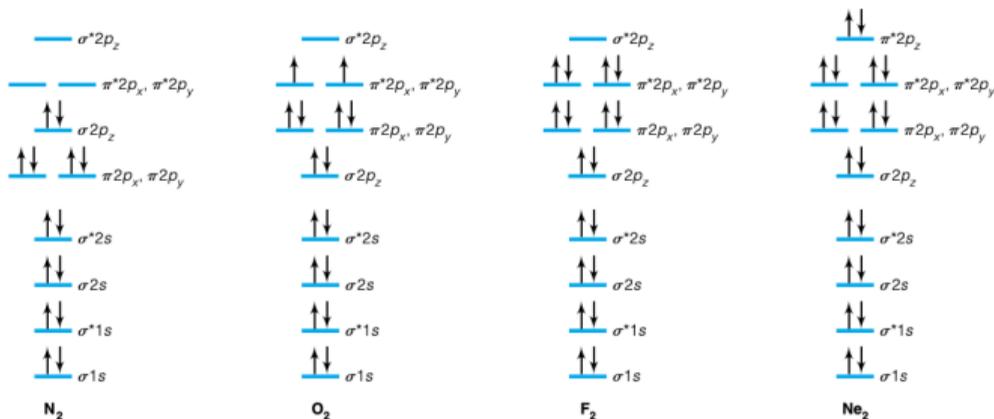
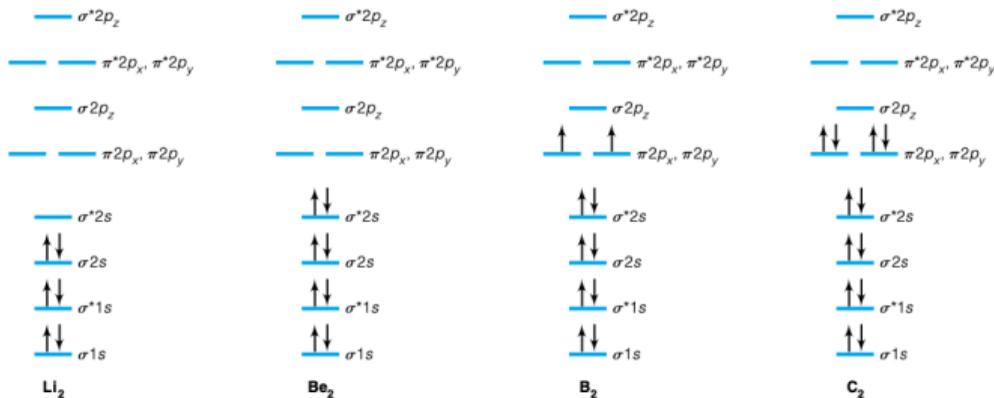
Wenn p -AOs involviert sind:
räumliche Symmetrie beachten!

p_z AOs formen σ MOs

p_x, p_y hingegen π MOs mit
internuklearer Knotenachse.

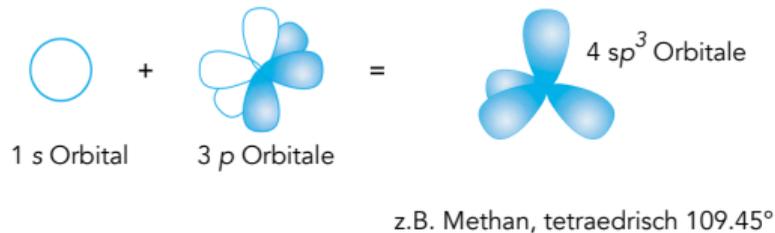
π bindend, gerade (g); π^*
antibindend, ungerade (u) bei
homonuklearen Diatom-Molekülen.

Energetische Reihenfolge der MOs kann sich ändern!

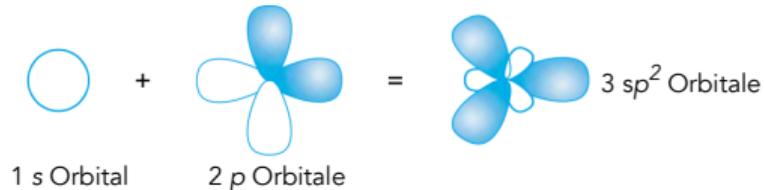


Hybridorbitale sind Linearkombinationen von Valenz-AOs

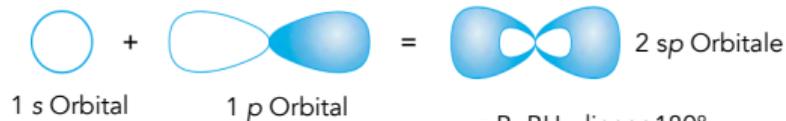
Hybridisierungskonzept: gute Annäherung an Molekülgeometrien



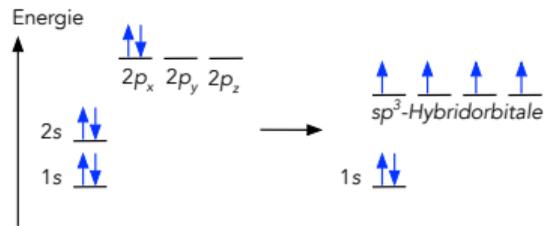
z.B. Methan, tetraedisch 109.45°



z.B. BF_3 , planar 120°

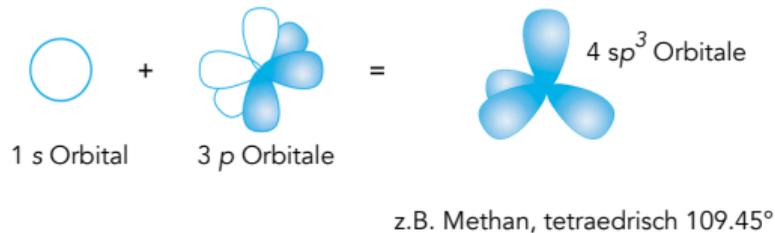


z.B. BH_2 , linear 180°

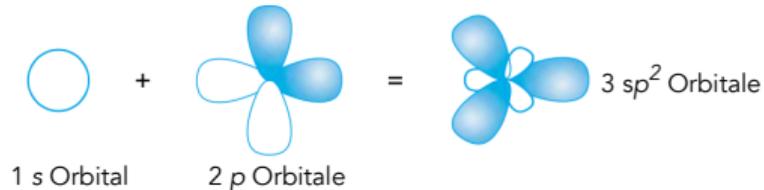


Hybridorbitale sind Linearkombinationen von Valenz-AOs

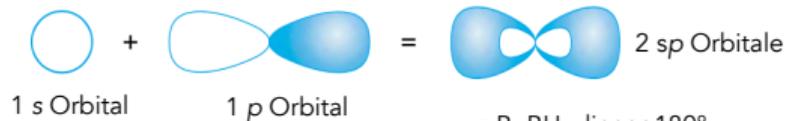
Hybridisierungskonzept: gute Annäherung an Molekülgeometrien



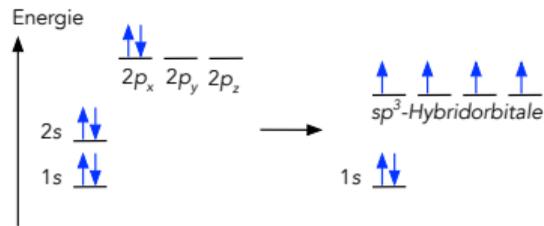
z.B. Methan, tetraedisch 109.45°



z.B. BF_3 , planar 120°



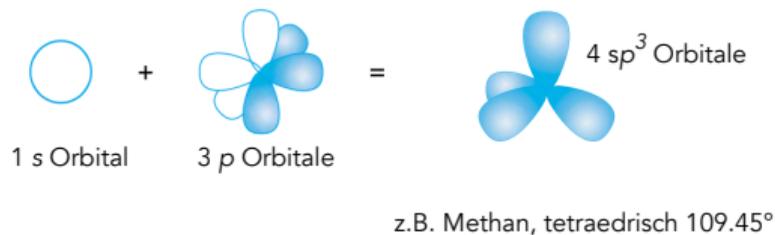
z.B. BH_2 , linear 180°



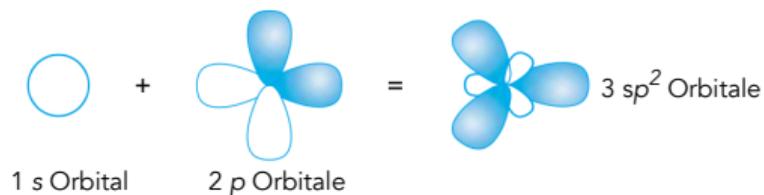
Für Elemente mit d -Valenz-AOs ergeben sich spd -Hybridisierungen (oft sp^3d trigonal bipyramidal, z.B. PCl_5 , oder sp^3d^2 oktaedrisch, z.B. SF_6).

Hybridorbitale sind Linearkombinationen von Valenz-AOs

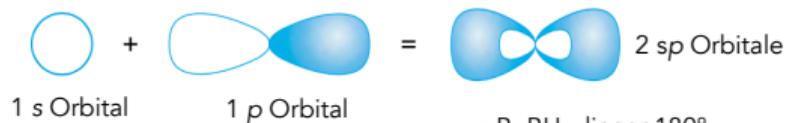
Hybridisierungskonzept: gute Annäherung an Molekülgeometrien



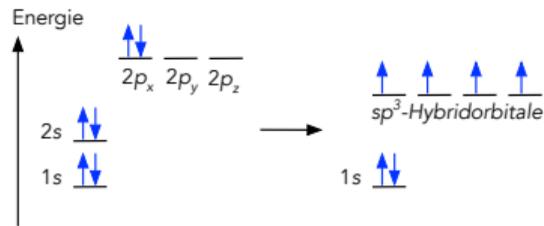
z.B. Methan, tetraedisch 109.45°



z.B. BF_3 , planar 120°



z.B. BH_2 , linear 180°



Für Elemente mit d -Valenz-AOs ergeben sich spd -Hybridisierungen (oft sp^3d trigonal bipyramidal, z.B. PCl_5 , oder sp^3d^2 oktaedrisch, z.B. SF_6).

Reale Systeme können (deutlich) von idealen Hybridisierungen (Winkeln) abweichen!

True or false?

True or false?

- ▶ Nach der Born-Oppenheimer-Näherung sind Atomkerne bei Molekülberechnungen zu vernachlässigen.

True or false?

- ▶ Nach der Born-Oppenheimer-Näherung sind Atomkerne bei Molekülberechnungen zu vernachlässigen.
- ▶ Die BO-Näherung ermöglicht erst die QM Berechnung von Moleküleigenschaften.

True or false?

- ▶ Nach der Born-Oppenheimer-Näherung sind Atomkerne bei Molekülberechnungen zu vernachlässigen.
- ▶ Die BO-Näherung ermöglicht erst die QM Berechnung von Moleküleigenschaften.
- ▶ Die kinetische Energie der Kerne sowie ihre gegenseitige Abstoßung sind nach der BO-Näherung vernachlässigbar.

True or false?

- ▶ Nach der Born-Oppenheimer-Näherung sind Atomkerne bei Molekülberechnungen zu vernachlässigen.
- ▶ Die BO-Näherung ermöglicht erst die QM Berechnung von Moleküleigenschaften.
- ▶ Die kinetische Energie der Kerne sowie ihre gegenseitige Abstoßung sind nach der BO-Näherung vernachlässigbar.
- ▶ Laut LCAO-MO Theorie sind Elektronen über das gesamte Molekül delokalisiert.

True or false?

- ▶ Nach der Born-Oppenheimer-Näherung sind Atomkerne bei Molekülberechnungen zu vernachlässigen.
- ▶ Die BO-Näherung ermöglicht erst die QM Berechnung von Moleküleigenschaften.
- ▶ Die kinetische Energie der Kerne sowie ihre gegenseitige Abstoßung sind nach der BO-Näherung vernachlässigbar.
- ▶ Laut LCAO-MO Theorie sind Elektronen über das gesamte Molekül delokalisiert.
- ▶ Das Überlappintegral $\int \Psi_{H(1)}^* \Psi_{H(2)} d\tau$ beschreibt, wie stark einzelne AOs überlappen.

True or false?

- ▶ Nach der Born-Oppenheimer-Näherung sind Atomkerne bei Molekülberechnungen zu vernachlässigen.
- ▶ Die BO-Näherung ermöglicht erst die QM Berechnung von Moleküleigenschaften.
- ▶ Die kinetische Energie der Kerne sowie ihre gegenseitige Abstoßung sind nach der BO-Näherung vernachlässigbar.
- ▶ Laut LCAO-MO Theorie sind Elektronen über das gesamte Molekül delokalisiert.
- ▶ Das Überlappintegral $\int \Psi_{H(1)}^* \Psi_{H(2)} d\tau$ beschreibt, wie stark einzelne AOs überlappen.
- ▶ In bindenden MOs sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den Kernen sowie die Kern-Kern-Abstoßung vergrößert.

True or false?

- ▶ Nach der Born-Oppenheimer-Näherung sind Atomkerne bei Molekülberechnungen zu vernachlässigen.
- ▶ Die BO-Näherung ermöglicht erst die QM Berechnung von Moleküleigenschaften.
- ▶ Die kinetische Energie der Kerne sowie ihre gegenseitige Abstoßung sind nach der BO-Näherung vernachlässigbar.
- ▶ Laut LCAO-MO Theorie sind Elektronen über das gesamte Molekül delokalisiert.
- ▶ Das Überlappintegral $\int \Psi_{H(1)}^* \Psi_{H(2)} d\tau$ beschreibt, wie stark einzelne AOs überlappen.
- ▶ In bindenden MOs sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den Kernen sowie die Kern-Kern-Abstoßung vergrößert.
- ▶ Die energetische Reihenfolge der MOs kann sich je nach Molekül ändern.

True or false?

- ▶ Nach der Born-Oppenheimer-Näherung sind Atomkerne bei Molekülberechnungen zu vernachlässigen.
- ▶ Die BO-Näherung ermöglicht erst die QM Berechnung von Moleküleigenschaften.
- ▶ Die kinetische Energie der Kerne sowie ihre gegenseitige Abstoßung sind nach der BO-Näherung vernachlässigbar.
- ▶ Laut LCAO-MO Theorie sind Elektronen über das gesamte Molekül delokalisiert.
- ▶ Das Überlappintegral $\int \Psi_{H(1)}^* \Psi_{H(2)} d\tau$ beschreibt, wie stark einzelne AOs überlappen.
- ▶ In bindenden MOs sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den Kernen sowie die Kern-Kern-Abstoßung vergrößert.
- ▶ Die energetische Reihenfolge der MOs kann sich je nach Molekül ändern.
- ▶ Hybridorbitale bilden sich zwischen den jeweiligen Valenz-AOs der involvierten Atome.

Vorschau L5

Rotations- und Vibrationsspektroskopie

- ▶ Spektroskopie, Auswahlregeln, elektromagnetisches Spektrum
- ▶ Rotationen und Rotationsspektroskopie
- ▶ Vibrationen und Vibrationsspektroskopie
 - ▶ IR-Spektroskopie
 - ▶ Raman-Spektroskopie