

Wasserstoffatom

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} - \frac{ze^2}{r}$$

Mit

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right)$$

Lösung mit Produktansatz

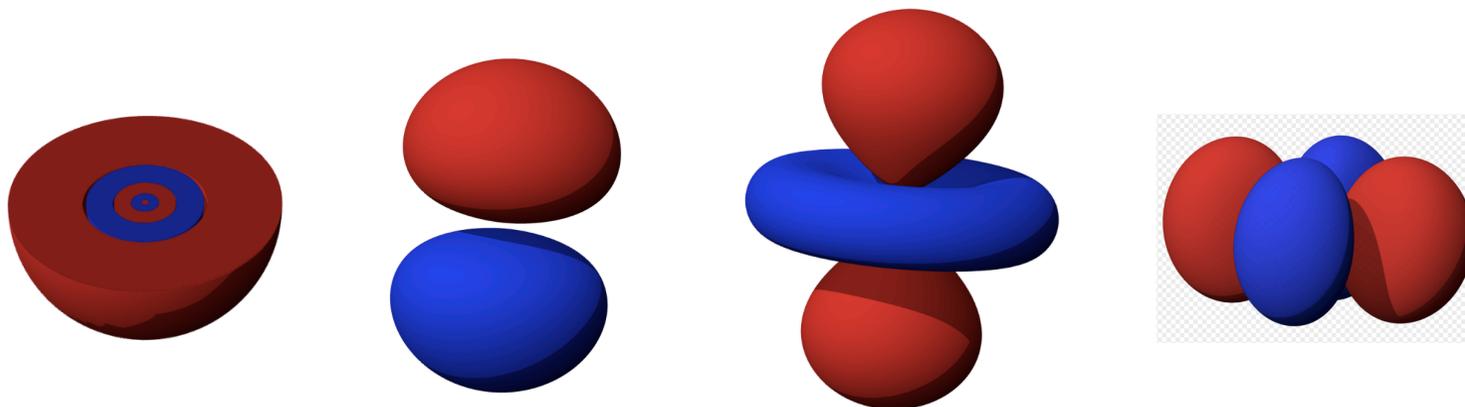
$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \times \exp(im\varphi) \quad \text{mit} \quad R(r) \sim r^e \int_{ue}(r) e^{-\frac{ZV}{\hbar}}$$

$$\text{Energien: } E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

Die

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \times \exp(im\varphi)$$

sind die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms, sie besitzen für jeden Freiheitsgrad eine Quantenzahl (n, l, m) und können für $m \neq 0$ zu reellen Atomorbitalen kombiniert werden



© orbitalviewer

Näherungen für 0. $\varphi_{nl}(r) \sim r^l S_{nl}(r) e^{-r/a}$

1. STO (Slater type orbital), analytische Rechnungen und ältere semiempirische Programme

$$\varphi_{nl}(r) \approx N_{nl} r^l e^{-\alpha_n r}$$

2. GTO (Gaussian type orbital, LCAO-ab-initio- und DFT-Programme)

$$\varphi_{nl}(r) \approx N_{nl} r^l e^{-\beta_n r^2}$$

Näherungsverfahren

1. Variationsverfahren: mache einen Ansatz für die Wellenfunktion, der noch freie Parameter enthält, und minimiere den Erwartungswert der Energie

$$\langle \hat{H} \rangle_{\psi} = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0$$

Beispiel: H-Atom mit Exponentialansatz, Variationsparameter α :

$$\langle H \rangle_{\psi} = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha$$

$$\frac{\partial \langle H \rangle_{\psi}}{\partial \alpha} = 0 \quad 2\alpha - 1 \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha = 1$$

$$\psi_{\text{opt}}(r, \vartheta, \varphi) \sim e^{-r}$$

$$E_{\text{opt}} = -\frac{1}{2} \stackrel{!}{=} -13.6 \text{ eV}$$

Beispiel: H-Atom mit Gaußfunktion als Variationsansatz:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = e^{-\beta r^2}$$

$$\langle H \rangle_{\psi} = \frac{3}{2} \beta - z \sqrt{\frac{2\beta}{\pi}}$$

$$\beta_{\text{opt}} = \frac{8}{3a_0}$$

$$\psi_{\text{opt}} \sim \exp\left\{-\frac{8r^2}{3a_0}\right\}$$

$$E_{\text{opt}} = -\frac{4}{3a_0} = -0.424413 \gtrsim -\frac{1}{2}$$

Lineares Variationsverfahren (Rayleigh-Ritz):

$$\psi = \sum_{j=1}^N c_j \varphi_j$$

$$\langle H \rangle_{\psi} = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j \int_V \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j d\tau \leftarrow h_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j \int_V \varphi_i^* \varphi_j d\tau \leftarrow S_{ij}}$$

Basisfunktionen φ_i z.B. wasserstoffähnliche AOs oder ebene Wellen

Erwünscht: Orthogonalität $S_{ij} = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{falls } i \neq j \\ 1 & \text{falls } i = j \end{cases}$

$$\frac{\partial \langle H \rangle_{\psi}}{\partial c_i} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\sum_i c_i h_{ji} - \langle H \rangle_{\psi} \sum_i c_i S_{ji} = 0$$

$$\sum_i (h_{ji} - S_{ji} \lambda) c_i \stackrel{!}{=} 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} n \text{ Gleichungen, eine für} \\ \text{jede Ableitung} \end{array} \right.$$

$$(\underline{H} - \lambda \underline{S}) \vec{c} = \vec{0} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{generelles Eigenwertproblem} \end{array} \right.$$

Falls $S_{ij} = \delta_{ij}$ (Orthogonalität), so gilt:

$$\left(\underline{H} - \lambda \underline{E} \right) \vec{c} = \vec{0} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{spezielles Eigenwertproblem} \end{array} \right.$$

Eigenwertprobleme können als numerische Routineaufgabe gelöst werden.

Ist damit auch das Problem der chemischen Bindung gelöst ?

Näherungsverfahren

2. Störungsrechnung

System (Lösung bekannt) + kleine Störung

Lösung nicht bekannt

$$\hat{H}^0 \varphi_i = E_i^0 \varphi_i \quad \text{bekannt}$$

$$H \varphi_i = (H^0 + H') \varphi_i = E_i \varphi_i \quad \text{gesucht}$$

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad \text{Entwicklung der gestörten WF in der ungestörten}$$

Matrizelemente der Störmatrix:

$$H_{ij} = E_i^0 \delta_{ij} + h_{ij}^1 \quad \text{mit} \quad h_{ij}^1 = \int_V \varphi_i^* h^1 \varphi_j \, d\tau$$

Die Determinante der Störmatrix muss verschwinden:

$$\begin{vmatrix} h_{11}^1 - (E - E_1^0) & h_{12}^1 & h_{13}^1 & \dots \\ h_{21}^1 & h_{22}^1 - (E - E_2^0) & \dots & \dots \\ h_{31}^1 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0$$

Keine Entartung, ovdA wird der erste

Eigenwert gesucht, er liegt nahe E_1^0

Näherungen für Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung:

- $E = E_1^0$ außer für die erste Zeile
- $H_{ii}^1 = 0$ außer für die erste Zeile
- Nichtdiagonalelemente = 0, außer für die erste Zeile und Spalte

$$\begin{pmatrix}
 H_{11}^1 - \Delta E_1 & H_{12}^1 & H_{13}^1 & \dots \\
 H_{21}^1 & E_2^0 - E_1^0 & 0 & \dots \\
 H_{31}^1 & 0 & E_3^0 - E_1^0 & \dots \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \ddots
 \end{pmatrix}$$

$$E = E_1^0 + H_{11}^1 - \sum_{i=2}^n \frac{H_{1i}^2}{E_i^0 - E_1^0}$$

(PC III, Margenau, Murphy 1965)