

Übung zur Born-Oppenheimer-Näherung

Philipp Marquetand
philipp.marquetand@univie.ac.at

Wenn bei der molekularen Schrödinger-Gleichung die Kerne als statisch angesehen werden, ist die kinetische Energie der Kerne null, d.h. $\hat{T}_n(\mathbf{R}) = 0$. Dies ist eine Näherung und Bestandteil der Born-Oppenheimer-Näherung! Dann sind die Kernkoordinaten fix und müssen als Parameter vorgegeben werden, was im Folgenden durch die Notation $\bar{\mathbf{R}}$ deutlich gemacht wird. Dadurch erhält man die elektronische Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}; \bar{\mathbf{R}})\psi_e(\mathbf{r}; \bar{\mathbf{R}}) = E_e(\bar{\mathbf{R}})\psi_e(\mathbf{r}; \bar{\mathbf{R}})$$

Der elektronische Hamiltonoperator enthält hier (bitte ausfüllen):

Die elektronische Gleichung lässt sich durch andere Näherungsverfahren lösen, die wir im Lauf dieser Vorlesung besprechen werden. Nehmen Sie jetzt an, wir haben die Lösungen gefunden.

Es gibt mehr als ein $E_e(\bar{\mathbf{R}})$, nämlich die verschiedenen Quantenlevel für die Elektronen, d.h. die verschiedenen elektronischen Zustände, wie wir sie schon beim Wasserstoffatom gesehen haben. Wir fügen daher einen Index k für diese Zustände hinzu: $E_e^{(k)}(\bar{\mathbf{R}})$. Die verschiedenen zugehörigen Eigenfunktionen $\psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \bar{\mathbf{R}})$ bilden eine vollständige Basis. Wir können die Wellenfunktion des Gesamtmoleküls also schreiben als

$$\Psi_T(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_k \psi_e^{(k)}(\mathbf{r}; \bar{\mathbf{R}})\chi_n^{(k)}(\mathbf{R})$$

Hierbei sind die $\chi_n^{(k)}(\mathbf{R})$ die Entwicklungskoeffizienten und wir werden sehen, dass sie die Kernwellenfunktion darstellen. Die unendliche Summe in obiger Basisentwicklung nähern wir durch ihr erstes Glied an, wir verwenden also nur die Wellenfunktion des elektronischen Grundzustandes und lassen den Index k wieder weg.

$$\Psi_T(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \psi_e(\mathbf{r}; \bar{\mathbf{R}})\chi_n(\mathbf{R})$$

Dies ist eine weitere Näherung!

Um zu sehen, wie man mit diesem Ansatz zur Kern-Schrödinger-Gleichung gelangt, beginnen Sie mit der Gesamt-Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}_T\Psi_T = E_T\Psi_T$$

1) Setzen Sie die Näherung $\Psi_T(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_e(\mathbf{r}; \bar{\mathbf{R}})\chi_n(\mathbf{R})$ ein:

2) Ersetzen Sie wie folgt: $\hat{H}_T(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \left[\hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{r}; \bar{\mathbf{R}}) \right]$

3) Lösen Sie die Klammer durch ausmultiplizieren auf.

4) Wenden Sie die elektronische Schrödingergleichung an, d.h. ersetzen Sie $\hat{H}_e(r; \bar{R})\psi_e(r; \bar{R})$ durch $E_e(\bar{R})\psi_e(r; \bar{R})$

5) Multiplizieren Sie die Gleichung von links mit $\psi_e^*(r; \bar{R})$

6) Integrieren Sie über die Elektronenkoordinaten r .

Im Detail: Dabei müssten Sie eigentlich beachten, dass \hat{T}_n die zweiten Ableitungen nach den Kernkoordinaten enthält. Sie müssten also für den Term $\hat{T}_n\psi_e(r; \bar{R})\chi_n(\bar{R})$ zweimal die Produktregel anwenden, bevor Sie integrieren können. Es entstehen Terme mit $\psi_e(r; \bar{R})\hat{T}_n\chi_n(\bar{R}) + 2\left(-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} [\nabla_{\alpha}\psi_e(r; \bar{R})] [\nabla_{\alpha}\chi_n(\bar{R})]\right) + \left(-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} [\nabla_{\alpha}^2\psi_e(r; \bar{R})]\chi_n(\bar{R})\right)$

Wenn man die Integrale bildet, vereinfacht sich nur der erste Term. Die beiden letzteren Terme werden dann nicht-adiabatische Kopplungen genannt und sind für viele Geometrien im elektronischen Grundzustand sehr klein. Sie werden dann weggelassen und genau das nennt man die Born-Oppenheimer-Näherung.

In Kürze: Rechnen Sie weiter mit der Born-Oppenheimer-Näherung, also mit der Annahme, dass $\hat{T}_n\chi_n(\bar{R})$ nicht von den Elektronenkoordinaten abhängt und somit vor das Integral gezogen werden kann.

Betrachten Sie dabei $\psi_e(r; \bar{R})$ als normiert, d.h. $\int |\psi_e(r; \bar{R})|^2 dr = 1$.

Wenn Sie alles richtig gemacht haben, haben Sie nun die Kern-Schrödingergleichung erhalten.

Bonus: Schreiben Sie die Herleitung unter zweimaliger Anwendung der Produktregel ausführlich auf.