

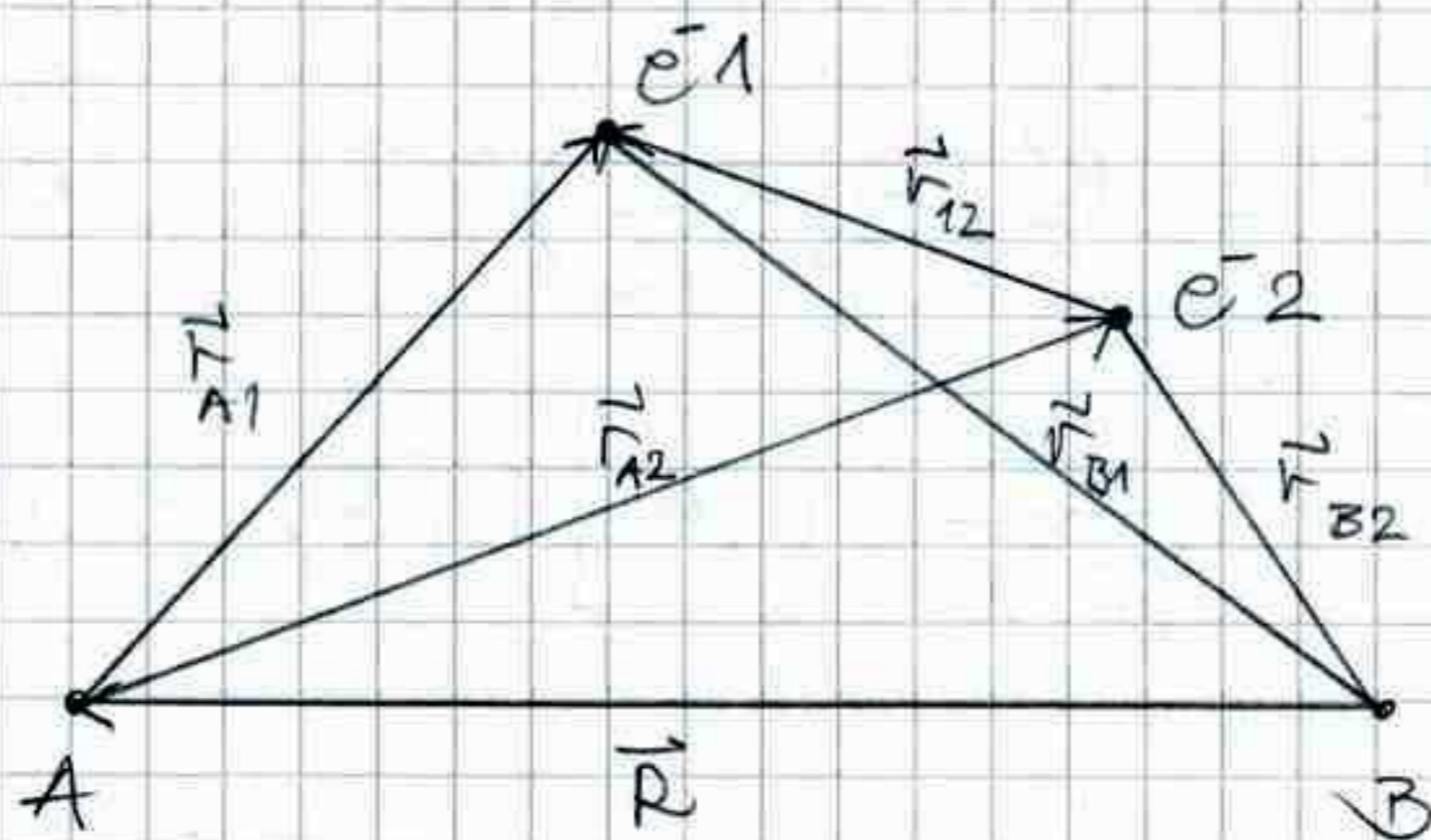
$$\frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{dF}{d\xi} \right] + \left[ \frac{R^2}{2} \left( E_s - \frac{1}{R} \right) \xi^2 + 2R\xi - \frac{\mu^2}{\xi^2 - 1} + \mu \right] F(\xi) = 0 \quad (N27)$$

$$\frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{dG}{d\eta} \right] - \left[ \frac{R^2}{2} \left( E_s - \frac{1}{R} \right) \eta^2 + \frac{\mu^2}{1 - \eta^2} + \mu \right] G(\eta) = 0$$

- $\mu$  ist die Separationskonstante
- nur für bestimmte  $\mu, E_s$  gibt es (bei vorgeg.  $R$ ) normierbare Lösungen  $F(\xi), G(\eta)$   
 → Quantisierung
- Anzahl Nulldurchgänge  $n_\xi, n_\eta$  können als Quantenzahlen verwendet werden
- Da nur  $m^2$  vorkommt →  $\lambda = |m|$  als dritte gute Quantenzahl
- Gl.-System (N27) kann numerisch gelöst werden

### Molekularer Wasserstoff $H_2$

- Idee: benutzte Ein Elektronen - Molekülorbitale, um Molekülorwellenfkt. zu konstruieren (vgl. Hartree-Fock)
- „molecular orbital“ (MO) - Methode (Hund - Mulliken)



- Spin-Anteil der Zweiteilchenauf. Spin-Singlet oder Spin-Triplet ( $S=0$  oder 1)

$$\chi_{0,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \underset{\substack{\uparrow \\ \alpha(1)}}{\alpha(1)} \underset{\substack{\uparrow \\ \alpha(2)}}{\beta(2)} - \underset{\substack{\uparrow \\ \beta(1)}}{\beta(1)} \underset{\substack{\uparrow \\ \alpha(2)}}{\alpha(2)} \right]$$

z.B. Spin ↑ Spin ↓

$$\chi_{1,1}(1,2) = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\chi_{1,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \right]$$

$$\chi_{1,-1}(1,2) = \beta(1)\beta(2)$$

$\uparrow$   
 $M_s$

- Da komplette Wf antisymmetrisch und für den Ortsanteil nur  $\phi_g, \phi_w$

zur Verfügung stehen: vier Möglichkeiten:

$$\Phi_A(1,2) = \underbrace{\phi_g(1)\phi_g(2)}_{\text{symm.}} \underbrace{\chi_{0,0}(1,2)}_{\text{antisymm.}}$$

$$\Phi_B(1,2) = \underbrace{\phi_w(1)\phi_w(2)}_{\text{antisymm.}} \underbrace{\chi_{0,0}(1,2)}_{\text{symm.}}$$

$$\Phi_c(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \overbrace{\Phi_g(1)\Phi_u(2) + \Phi_u(1)\Phi_g(2)}^{\text{symm.}} \right] \quad 139$$

$$\times \underbrace{\chi_{0,0}(1,2)}_{\text{antisymm.}}$$

$$\Phi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \overbrace{\Phi_g(1)\Phi_u(2) - \Phi_u(1)\Phi_g(2)}^{\text{antisymm.}} \right]$$

$$\times \underbrace{\chi_{1,M_S}(1,2)}_{\text{symm.}} \quad M_S = 0, \pm 1$$

- Da  $\Phi_{g,u}$  alles  $m=0$  - Zustände  $\Rightarrow$   
 $M_L = 0 \Rightarrow \Lambda = 0 \rightarrow \Sigma$

- Da  $\Phi_{g,u}$  invariant unter Operation  $\hat{A}_g \rightarrow \Sigma^+$

- Operation  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$

$\Rightarrow \Phi_A, \Phi_B$  sind  $1 \Sigma_g^+$  - Zustände

$\Phi_c$   $1 \Sigma_u^+$  - Zustand

$\Phi_D$   $3 \Sigma_u^+$  - Zustände

- In Analogie zum He-Atom erwarten wir, dass  $\Phi_A$  Grundzustand (zwei e. mit entgegengesetztem Spin in  $\Phi_g$ -Orbitalen)

- Betrachte  $(\hat{H}_{\text{He}} - E_S)\Phi_S = 0$

$$\hat{H}_{\text{He}} = \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

$$\hat{H}_0(i) = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{r_{Ai}} - \frac{1}{r_{Bi}} \quad i=1,2$$

- Aus der Behandlung von  $H_2^+$  wissen wir, daß

$$\left( \hat{H}_0(i) + \frac{1}{R} \right) \phi_{g,u} = E_{g,u} \phi_{g,u}$$

- Annahme:  $\int |\phi_{g,u}|^2 d^3 r = 1$

$$\text{- Ritz: } E_A(R) = \iint \phi_A^* \hat{H}_e \phi_A d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$= 2 E_g(R) - \frac{1}{R}$$

$$+ \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \frac{|\phi_g(1) \phi_g(2)|^2}{r_{12}}$$

$$\Rightarrow R_0 = 1.5 \text{ a.u. } (0.8 \text{ \AA})$$

$$D_e = 2 E_{1s} - E_A(R_0) = 0.098 \text{ a.u.} \\ (2.68 \text{ eV})$$

$$\text{Experiment: } R_0 = 1.4 \text{ a.u. } (0.74 \text{ \AA})$$

$$D_e = 0.175 \text{ a.u. } (4.75 \text{ eV})$$

- Schreiben wir  $\phi_A$  aus:

$$\phi_A = \frac{1}{2} (\psi_{1s}(r_{A1}) + \psi_{1s}(r_{B1})) (\psi_{1s}(r_{A2}) + \psi_{1s}(r_{B2})) \\ \times \chi_{00}(1,2)$$

$$= \frac{1}{2} [\psi_{1s}(r_{A1}) \psi_{1s}(r_{B2}) + \psi_{1s}(r_{A2}) \psi_{1s}(r_{B1})] \chi_{00}(1,2)$$

$$+ \frac{1}{2} [\psi_{1s}(r_{A1}) \psi_{1s}(r_{A2}) + \psi_{1s}(r_{B1}) \psi_{1s}(r_{B2})] \chi_{00}$$

$$=: \phi_A^{\text{cov}} + \phi_A^{\text{ion}} \quad (N28)$$

- 1. Term  $\phi_A^{cov}$ : ein Elektron bei jedem Kern

→ für große R  $H(1s) + H(1s)$

→ zwei getrennte H-Atome nennt man kovalenten Anteil der Wf.

- 2. Term: Zwei Elektronen bei einem Kern  $\phi^{ion}$

→ für große R  $H^- + p$

→ ionischer Anteil der Wf.

allerdings: nur grobe Näherung für  $H^-$

→ (IV28) keine gute Näherung der Wellenfunktion für große Abstände

→ Vibration nur ungenau beschreiben

Bessere Näherung: Rayleigh - Methode mit

$$\phi_T = \phi_A + \lambda \phi_B \quad (IV29)$$

( $\phi_{A,B}$  haben beide  $^1\Sigma_g^+$  - Symmetrie)

$$E(\lambda) = \frac{\int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_T^* \hat{H}_e \phi_T}{\int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_T^* \phi_T}, \quad \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = 0$$

$$\Rightarrow R_0 = 1.42 \text{ a.u. } (0.749 \text{ \AA}) \quad [\text{exp. } 0.74 \text{ \AA}]$$

$$D_e = 2E_{1s} - E(R_0) = 0.147 \text{ a.u. } (4.00 \text{ eV})$$

$$[\text{exp. } 4.75 \text{ eV}]$$

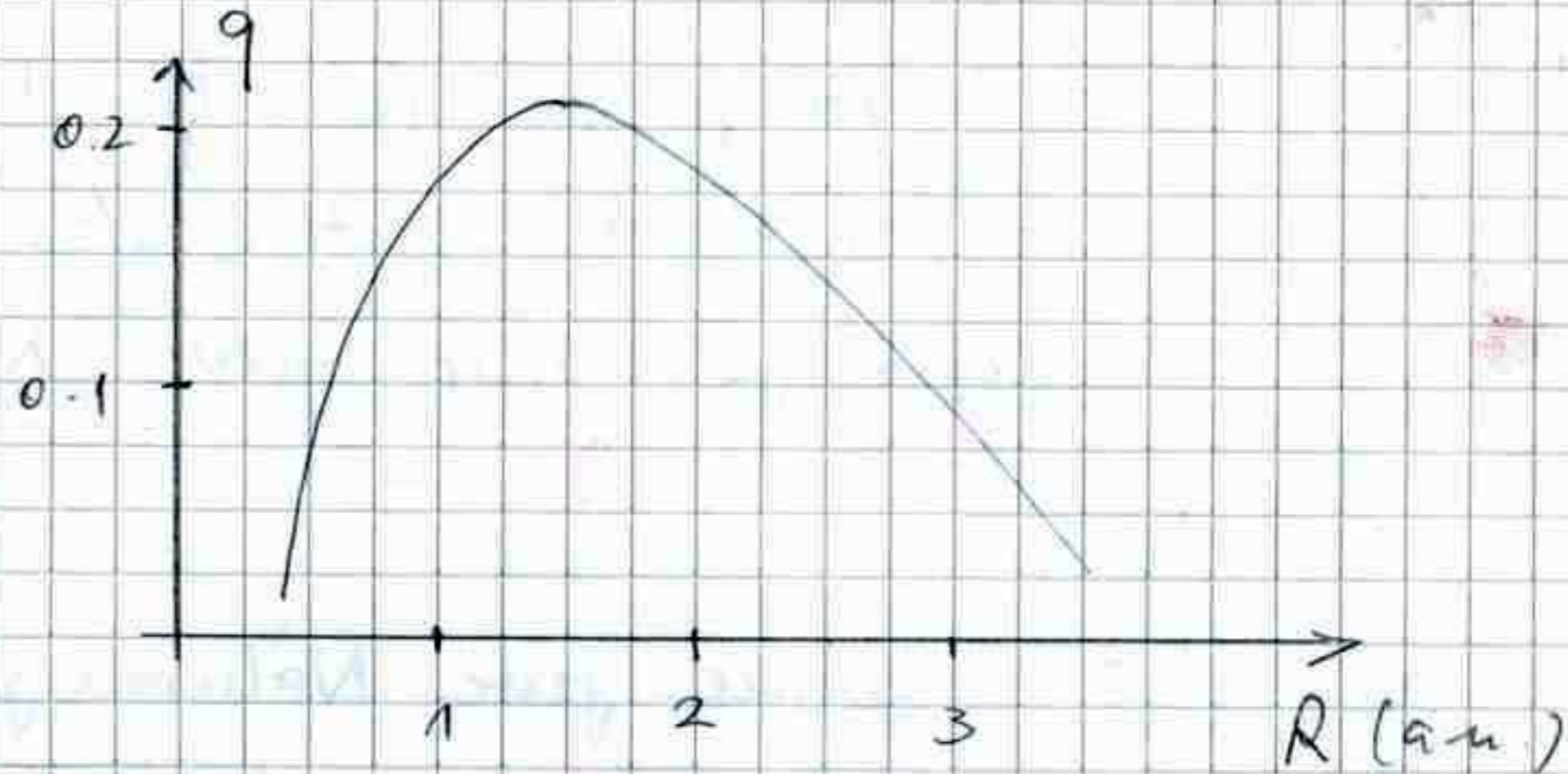
Man kann  $\phi_T$  umschreiben als

$$\phi_T = (1-\lambda) \phi_A^{cov} + (1+\lambda) \phi_A^{ion}$$

So days also

$$q = \frac{1+\lambda}{1-\lambda}$$

das Verhältnis des ionischen zum kovalenten Anteil der Wellenfunktion beschreibt



$$q \rightarrow 0 \text{ für } R \rightarrow \infty$$

### Hitler - London (Valenzmolekular-Theorie)

- Atomare Wellenfunktionen austausch  
Molekülorbitale

$$\rightarrow \Phi_A^{\text{cov}} = \frac{1}{2} [\psi_{1s}(r_{A1})\psi_{1s}(r_{B2}) + \psi_{1s}(r_{A2})\psi_{1s}(r_{B1})] \chi_{00}$$

wie oben, ein  $^1\Sigma_g^+$  - Zustand

$$\text{Triplet } \Phi_D^{\text{cov}} = \frac{1}{2} [ \text{ " " " " } ] \chi_{1,1,1}$$

ein  $^3\Sigma_u^+$  - Zustand

### Rayleigh - Ritz

$$\Rightarrow E_{g,u} = 2E_{1s} + \frac{J}{1 \pm I^2} \pm \frac{K}{1 \pm I^2} + \frac{1}{R}$$

(obeses Vorzeichen für  $g$ , unteres für  $u$ ) (IV 30)

Mit dem Überlapp-Integral

$$I = \int \psi_{1s}(r_{A1}) \psi_{1s}(r_{B1}) d^3r_1$$

$$= \int \psi_{1s}(r_{A2}) \psi_{1s}(r_{B2}) d^3r_2,$$

dem Coulomb-Integral

$$J = \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\psi_{1s}(r_{A1})|^2 |\psi_{1s}(r_{B2})|^2$$

$$\times \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right)$$

und dem Austausch-Integral

$$K = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi_{1s}(r_{A1}) \psi_{1s}(r_{B2})$$

$$\times \psi_{1s}(r_{A2}) \psi_{1s}(r_{B1})$$

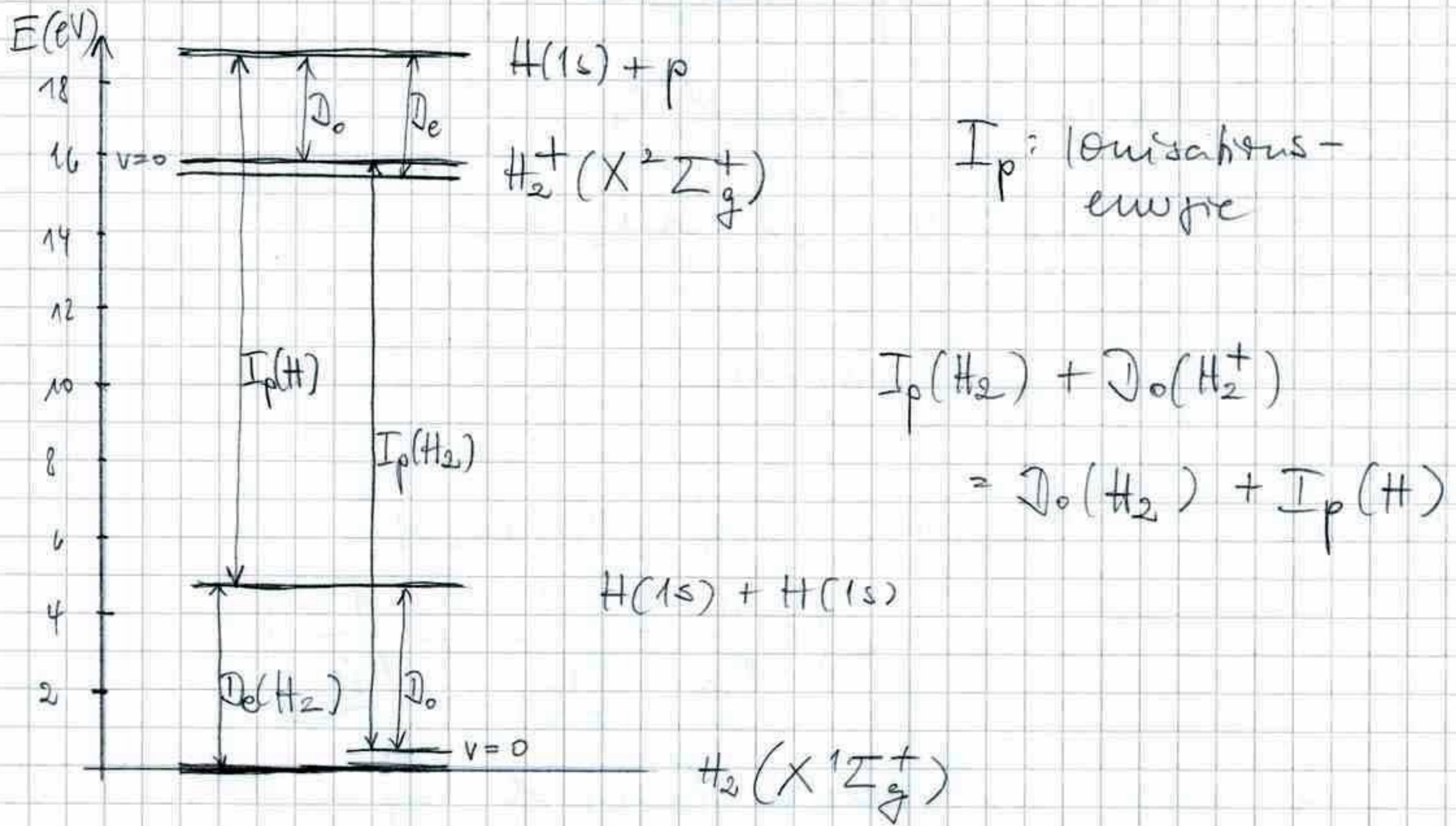
Man kann zeigen, dass  $K < 0$  sodass

$$E_g < E_u \Rightarrow 1 \Sigma_g^+ \text{ Grundzustand}$$

$\rightarrow R_0 = 1.6 \text{ a.u. } (0.87 \text{ \AA})$  [schlechter als  
MO-Ergebnis mit  
 $\Phi_A$  alleine]

$D_e = 0.115 \text{ a.u. } (3.14 \text{ eV})$  [besser als MO-  
Erg. mit  $\Phi_A$ ]

- Addiert man noch  $\mu \Phi_A^{\text{ion}}$   $\Rightarrow$  besseres  
Ergebnis wie verbesserte MO-Näherung  
(IV 29).

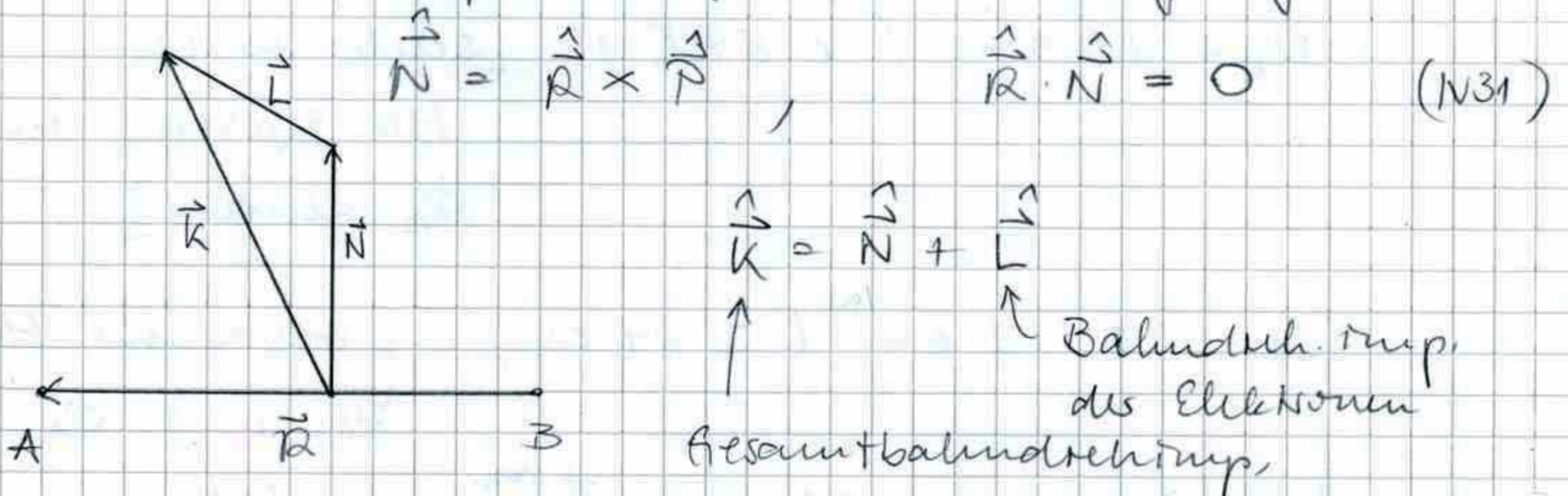


Rotation und Vibration diatomischer Moleküle

(IV6)  $\Rightarrow$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\langle \Phi_s | \hat{N}^2 | \Phi_s \rangle}{2\mu R^2} + E_s(R) - E \right) F_s(\vec{R}) = 0$$

$\hat{N}$  Bahndrehimpuls bzgl. Relativbewegung:



$$\frac{P}{R} = \hat{e}_R, \quad \underbrace{\vec{K} \cdot \vec{e}_R}_{\vec{K}_Z} = L_Z \quad (*)$$