

- Wo die 30 -Näherung nicht funktioniert - 125
wert:

* $E_s(R)$ entartet \rightarrow Kopplung
zwischen entarteten Zuständen
wichtig

* Kernbewegung in Atomen
(Atom-Atom) u. u. nicht langsam
 \rightarrow ind. Übergänge zwischen versch.
el. Zuständen

* Rydberg-Moleküle: El. auch
langsam

Elektronische Struktur diatomischer Moleküle

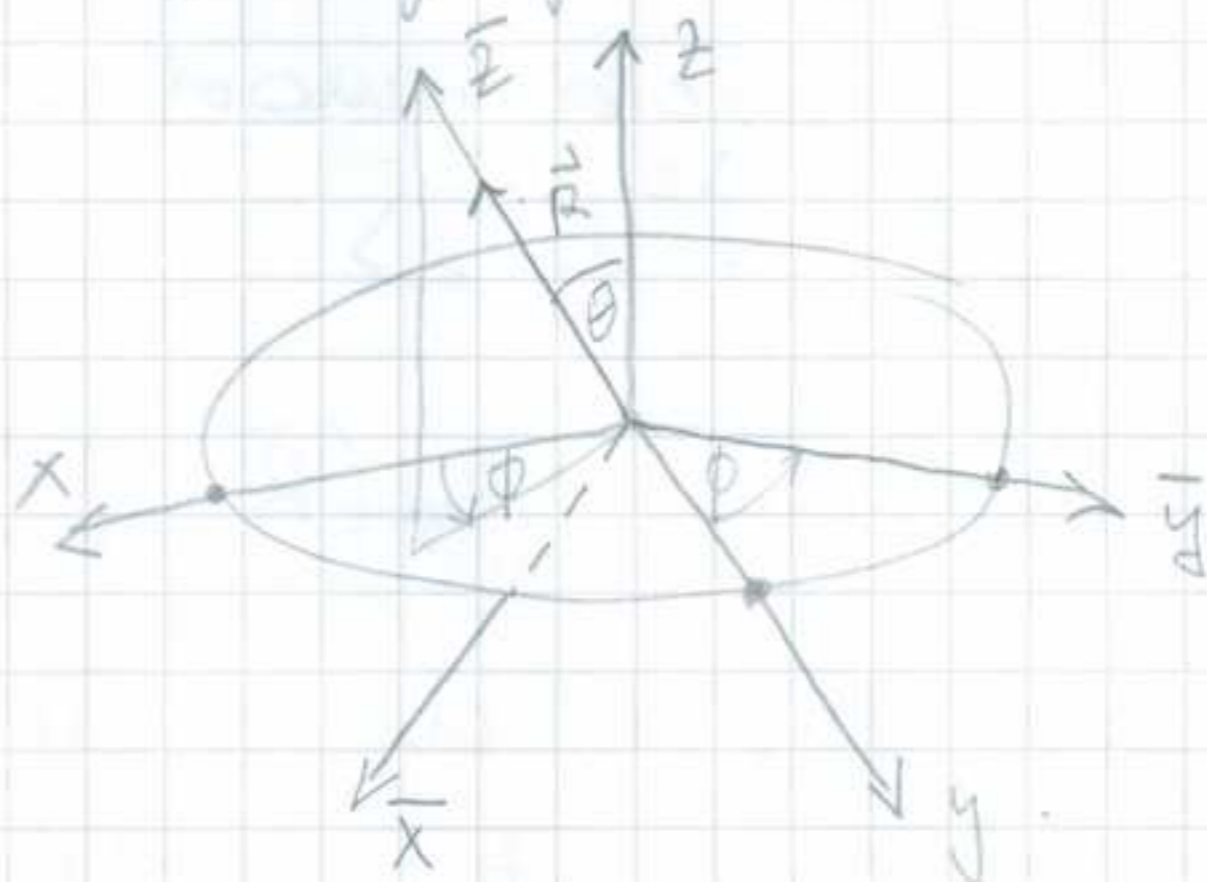
- Wir führen zwei Koord. systeme ein

* Molekülbezugsystem $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ mit
 \bar{z} -Achse entlang \vec{R}

* Laborsystem x, y, z

- \bar{y} -Achse soll in xy -Ebene liegen

- $E_s(R)$ unabh. vom Bezugssystem, in dem es
berechnet wird



- Übergang vom Laborsystem zum Molekülsystem:

1. Rotation um ϕ um z -Achse

$$\rightarrow x', y', z' = z \text{ - Achse}$$

$$\Rightarrow y' = \bar{y} \text{ - Achse}$$

2. Rotation um $y' = \bar{y}$ -Achse um Winkel Θ

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \phi x + \sin \phi y \\ -\sin \phi x + \cos \phi y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \Theta & 0 & -\sin \Theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \Theta & 0 & \cos \Theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \Theta (\cos \phi x + \sin \phi y) - \sin \Theta z \\ -\sin \phi x + \cos \phi y \\ \sin \Theta (\cos \phi x + \sin \phi y) + \cos \Theta z \end{pmatrix} \quad (N7)$$

- Diese Koordinaten müssten dann in die el. Wellenfkt. eingesetzt werden, um z.B.

$$\langle \phi_s | \hat{N}^2 | \phi_s \rangle$$

zu berechnen: $\phi_s(\vec{R}; \vec{r}_i) = \phi_s(R; \vec{r}_i(\vec{r}_i, \Theta, \phi))$

- Diese Substitution muss in der Regel nicht explizit ausgeführt werden

- z.B. bei der Berechnung der Eigenzustände des rotierenden Moleküls treten Ableitungen

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial \theta}, \frac{\partial \phi_s}{\partial \phi}$$

auf; allerdings

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \bar{x}_i}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \bar{x}_i} + \frac{\partial \bar{y}_i}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \bar{y}_i} + \frac{\partial \bar{z}_i}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \bar{z}_i} \right)$$

$\frac{\partial}{\partial \phi}$ analog

$$\begin{aligned} \text{Da } \frac{\partial \bar{x}_i}{\partial \theta} &= -\sin \theta \cos \phi x_i - \sin \theta \sin \phi y_i \\ &\quad - \cos \theta z_i \\ &= -\bar{z}_i \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \bar{y}_i}{\partial \theta} = 0$$

$$\frac{\partial \bar{z}_i}{\partial \theta} = \bar{x}_i$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \theta} = \sum_{i=1}^N \left(-\bar{z}_i \frac{\partial}{\partial \bar{x}_i} + \bar{x}_i \frac{\partial}{\partial \bar{z}_i} \right)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} L_y^1 \tag{IV8}$$

$$\text{da } L_y^1 = -i\hbar \sum_{i=1}^N \left(\bar{z}_i \frac{\partial}{\partial \bar{x}_i} - \bar{x}_i \frac{\partial}{\partial \bar{z}_i} \right) \tag{IV9}$$

die \bar{y} -Komponente des Gesamtdrehimpulses ist

- Genauso kann man zeigen

128

$$\frac{\partial}{\partial \phi} = \left(-\frac{i}{\hbar} \cos \Theta \hat{L}_z + \frac{i}{\hbar} \sin \Theta \hat{L}_x \right). \quad (\text{IV } 10)$$

Symmetrien

- Bei Vielteilchenatomen hatten wir gesehen:

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0, \text{ also}$$

L^2, M_L waren gute
Quantenzahlen

fakt: \hat{z} -Achse ausgezeichnet (\hat{H}_e invariant
unter Rot. bzgl. \hat{z} -Achse, aber nicht
für Rot. um andere Achsen)

$$\Rightarrow [\hat{H}_e, \hat{L}_z] = 0 \quad (\text{IV } 11)$$

$$\text{aber } [\hat{H}_e, \hat{L}_x] \neq 0, \quad [\hat{H}_e, \hat{L}_y] \neq 0$$

$$[\hat{H}_e, \hat{L}^2] \neq 0$$

(explizit nachrechnen \rightarrow Übung)

\rightarrow gute Quantenzahl M_L

$$\hat{L}_z \phi_s = M_L \hbar \phi_s = \pm \Lambda \hbar \phi_s$$

$$|M_L| = |\Lambda| = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{IV } 12)$$

\rightarrow Azimutalanteil des Wellenfkt. ϕ_s

$$\text{von der Form } \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} e^{\pm i\Lambda\phi} \quad (\text{IV } 13)$$

- Notation: $\Lambda = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3$
 $\Sigma \quad \Pi \quad \Delta \quad \Phi$

129

(analog zur Spektroskop Notation S, P, D, F...)

- Für einzelne Elektronen $\Lambda \rightarrow \lambda$

$\lambda = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3$
 $\sigma \quad \pi \quad \delta \quad \varphi$

- \hat{H}_e invariant unter Reflexion an einer Ebene, in der die \bar{z} -Achse liegt

z.B. $\bar{x}\bar{z}$ -Ebene

$$\Rightarrow \bar{y}_i \rightarrow -\bar{y}_i$$

Operator $\hat{A}_{\bar{y}}$ soll dies beschreiben

$$\Rightarrow [\hat{A}_{\bar{y}}, \hat{H}_e] = 0$$

Außerdem gilt $\hat{A}_{\bar{y}} \hat{L}_{\bar{z}} \hat{A}_{\bar{y}} = -\hat{L}_{\bar{z}}$

\Rightarrow für Eigenzustände mit $\Lambda \neq 0$

$$\Rightarrow \hat{A}_{\bar{y}} \phi_s = \phi'_s$$

ϕ'_s auch Eigenfkt. von \hat{H}_e und $\hat{L}_{\bar{z}}$, aber für Eigenwert $-\Lambda$

$\Rightarrow \Lambda \neq 0$ zweifach entartet

(wird allerdings durch Kopplung an Rotation

- Für $\Lambda = 0$ können gemeinsame Eigenfunktionen von \hat{H}_e , \hat{L}_z und \hat{A}_y gefunden werden.

Da $\hat{A}_y^2 = \hat{1} \Rightarrow$ Eigenwerte ± 1

$\rightarrow \Sigma^+, \Sigma^-$ - Zustände

- Für diatomische Moleküle mit identischen Kernen (homonukleare diatomische Moleküle, z.B. H_2, N_2, O_2) ist

\hat{H}_e invariant unter $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$

gerade Parität : unger Index g
 unger " " " " u,

also $\Sigma_g, \Sigma_u, \Pi_g, \Pi_u$ etc.

- für $\Lambda = 0$ gibt es in diesem Fall also

$\Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Sigma_u^+, \Sigma_u^-$

Spin

- Wie bei Vielelektronenatomen

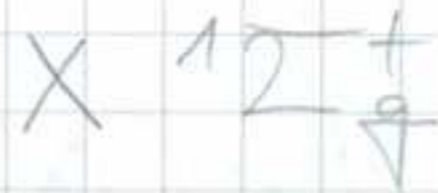
Multiplizität $2S+1$
 Notation $2S+1 \Lambda$

- Molekularer Grundzustand häufig $^1\Sigma^+$
 ($^1\Sigma_g^+$ bei homonuklearen Molek.)

(Ausnahmen O_2 , NO)
 $3\Sigma_g^-$ Π

131

- Grundzustand wird häufig durch vorangestelltes X gekennzeichnet, also z.B.,



„Noncrossing rules“ \rightarrow Übung?

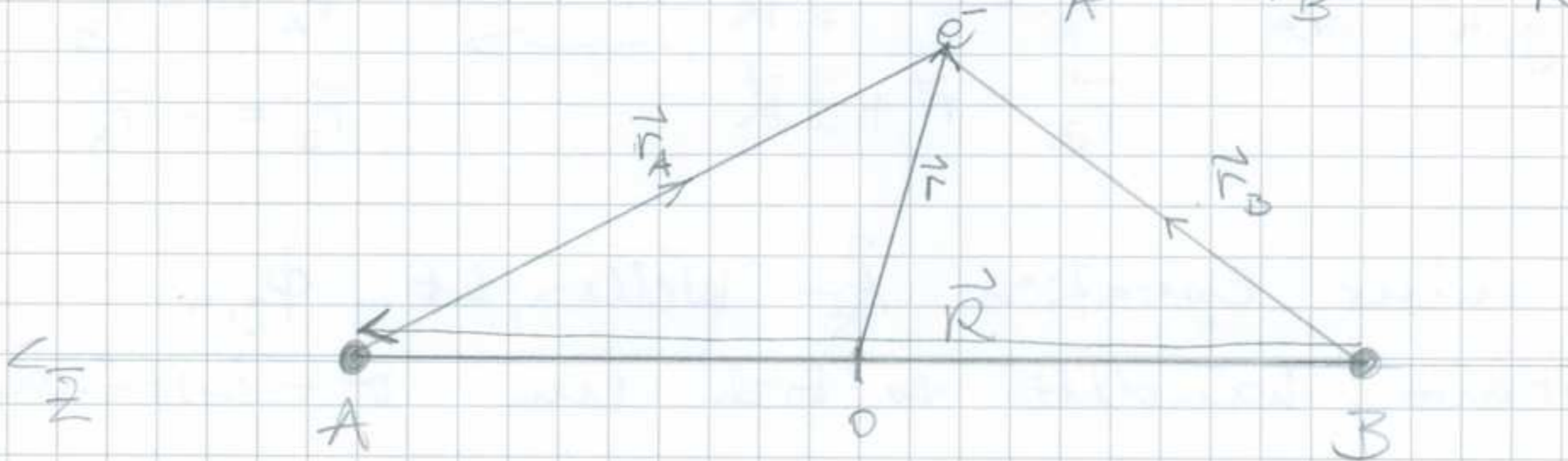
Das einfachste Molekül: H_2^+

Wasserstoffmolekulation

- zwei Protonen, zusammengehalten von einem Elektron (bei H^- andersherum)

- el. Hamiltonian

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \quad (IV14)$$



$$\frac{1}{2} \vec{R} + \vec{r}_A = \vec{r} = -\frac{1}{2} \vec{R} + \vec{r}_B$$

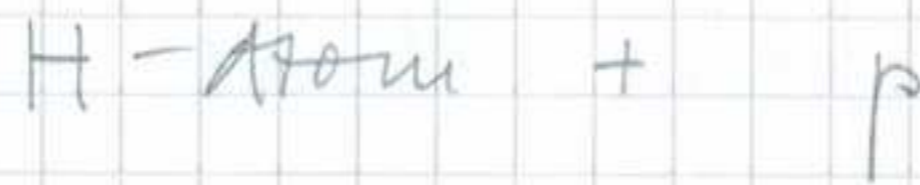
Schrödinger-Gl.

$$\hat{H}_e \phi_s(\vec{R}; \vec{r}) = E_s(R) \phi_s(\vec{R}; \vec{r}) \quad (IV15)$$

- Kann numerisch exakt gelöst werden;
mehr Verständnis durch analytische Methoden.

LCAO (linear combination of atomic orbitals)

- Wenn die beiden Kerne weit voneinander entfernt sind:



d.h.

$$\Phi(\vec{R}; \vec{r}) = \psi_{1s}(r_A) \quad (\text{IV16})$$

↑ Wasserstoffwellenfkt.

$$\psi_{1s}(r) = \pi^{-1/2} e^{-r} \quad (\text{in atomaren Einheiten, wo } m = \hbar = |e| = 1)$$

- (IV16) hat noch nicht die nötige Symmetrie; daher konstruieren wir

$$\Phi_g(\vec{R}; \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B))$$

$$\Phi_u(\vec{R}; \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B)) \quad (\text{IV17})$$

↑
g, u, da

$$\vec{r}_A = \vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R} \quad \vec{r} \rightarrow -\vec{r}$$

$$\vec{r}_B = \vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}$$

$$\vec{r}_A' = -\vec{r}_B$$

$$\vec{r}_B' = -\vec{r}_A$$

Da unter Operation \hat{A}_g Wellenfkt. $\Phi_{g,u}$ invariant, handelt es sich um σ -Zustände

$$\rightarrow \sigma_g, \sigma_u$$

- Wir verwenden diese Zustände nun als Testfunktionen zur Erwartungsberechnung

$$E_{g,u}(R) = \frac{\int \Phi_{g,u}^* \hat{H}_e \Phi_{g,u} d^3r}{\int |\Phi_{g,u}|^2 d^3r} \quad (\text{IV18})$$

$$J = \int |\Phi_{g,m}|^2 d^3r$$

$$= \frac{1}{2} \int d^3r \left\{ |\psi_{1s}(r_A)|^2 + |\psi_{1s}(r_B)|^2 \right.$$

$$\left. \pm 2 \psi_{1s}(r_A) \psi_{1s}(r_B) \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ 1 + 1 \pm 2 \int d^3r \psi_{1s}(r_A) \psi_{1s}(r_B) \right\}$$

$$= 1 \pm I(R)$$

↑ Überlapp-Integral

(IV19)

- I kann man mittels konfokalen, elliptischen Koordinaten berechnen

$$\xi = \frac{1}{2} (r_A + r_B) \quad 1 \leq \xi \leq \infty$$

$$\eta = \frac{1}{2} (r_A - r_B) \quad -1 \leq \eta \leq 1 \quad (\text{IV20})$$

φ azimutthaler Winkel $\in [0, 2\pi[$

Volumenelement:

$$d^3r = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \quad (\text{IV21})$$

Allgemein

$$J = \int d^3r \frac{e^{-pr_A} e^{-qr_B}}{r_A r_B}$$

$$= \frac{R}{2} \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-a\xi - b\eta} \quad (\text{IV22})$$

wobei $a = \frac{R}{2} (p+q)$, $b = \frac{R}{2} (p-q)$

Damit folgt

$$J = \frac{4\pi}{R} \frac{1}{p^2 - q^2} (e^{-qR} - e^{-pR}) \quad (\text{IV23})$$

Durch Differenzieren nach q und p bekommen wir das für uns interessierte Integral $I(R)$ (\rightarrow Übung)

$$I(R) = \left(1 + R + \frac{1}{3} R^2\right) e^{-R}. \quad (\text{IV24})$$

- Im Zähler haben wir

$$\begin{aligned} \int \Phi_{g,u}^* \hat{H}_e \Phi_{g,u} d^3r &= \frac{1}{2} \left\{ \int \psi_{1s}(r_A) \hat{H}_e \psi_{1s}(r_A) d^3r \right. \\ &\quad \xrightarrow{\text{gleich}} + \int \psi_{1s}(r_B) \hat{H}_e \psi_{1s}(r_B) d^3r \\ &\quad \pm \int \psi_{1s}(r_A) \hat{H}_e \psi_{1s}(r_B) d^3r \\ &\quad \xrightarrow{\text{gleich}} \left. \pm \int \psi_{1s}(r_B) \hat{H}_e \psi_{1s}(r_A) d^3r \right\} \\ &= H_{AA} \pm H_{AB} \end{aligned}$$

$$H_{AA} = \int \psi_{1s}(r_A) \hat{H}_e \psi_{1s}(r_A) d^3r$$

$$H_{AB} = \int \psi_{1s}(r_A) \hat{H}_e \psi_{1s}(r_B) d^3r$$

Man findet (\rightarrow Übung)

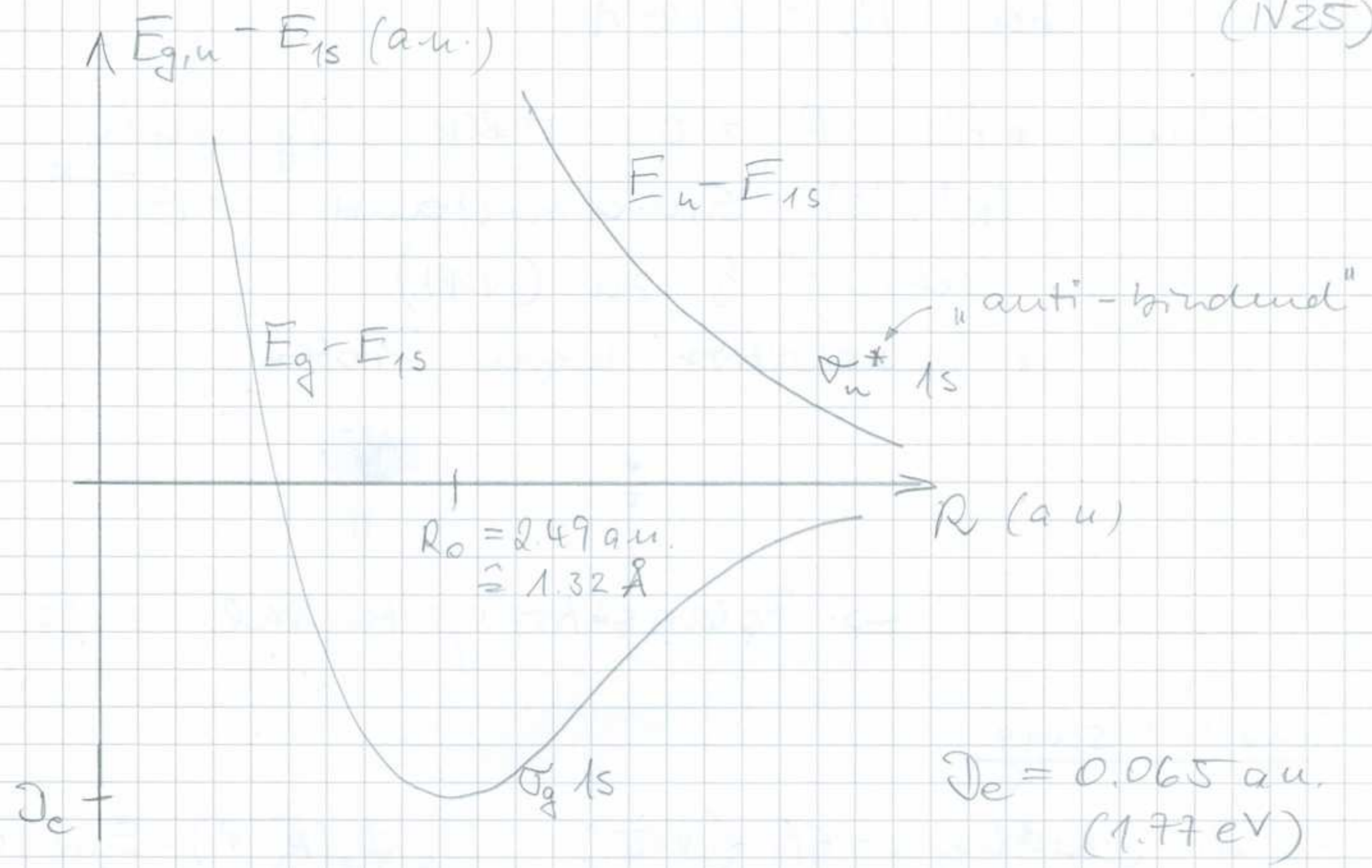
$$H_{AA} = E_{1s} + \frac{1}{R} (1 + R) e^{-2R}$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r}\right) \psi_{1s}(r) = E_{1s} \psi_{1s}(r), \quad E_{1s} = -\frac{1}{2} \text{ in at. Einh.}$$

$$H_{AB} = \left(E_{1s} + \frac{1}{R} \right) I(R) - (1+R) e^{-R}$$

$$\Rightarrow E_{g,u}(R) = E_{1s} + \frac{1}{R} \frac{(1+R) e^{-2R} \pm (1 - \frac{2R^2}{3}) e^{-R}}{1 \pm (1+R + \frac{R^2}{3}) e^{-R}}$$

(IV25)



- * $E_g - E_{1s}$ hat Minimum \rightarrow Bindung
- * $E_u - E_{1s}$ kein " \rightarrow Abstoßend, zerfällt in $H + p$

* Überlapp I und Integral H_{AB} sorgen für Bindung



erhöhte Ladungsdichte zwischen den Kernen \rightarrow Bindung



verschieb. Ladungsdichte zwischen den Kernen \rightarrow keine Bindung

- Exakte Bindungsenergie größer

$$D_e = E_{1s} - E_g(R_0) = 0.103 \text{ au.} \\ (2.79 \text{ eV})$$

bei $R_0 = 1.06 \text{ \AA}$

- Gründe: * für $R \rightarrow 0$ sollte Φ_g gegen $\text{He}^+(1s)$ -Grundzustand $\sim e^{-2R}$ gehen; \downarrow zu (IV17).
* Polarisation wegen Proton



\rightarrow Polarisationspotential $\sim \frac{1}{R^4}$

Exakte Lösung

Die ex. Schrödingers-Gl. (IV15) $\hat{H}_e \Phi_s(\vec{R}; \vec{r}) = E_s(R) \Phi_s(\vec{R}; \vec{r})$
separiert in konfokalen ell. Koordinaten (N20).

IV7

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \right. \\ \left. + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (\text{IV26})$$

und dem Ansatz $\Phi_s(\xi, \eta, \varphi) = F(\xi)G(\eta)e^{im\varphi}$
 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

erhält man zwei 1D Schrödingers-Gl.: