

H_2^+ - Ion MO = LCAO

$$E_+ : \Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\Psi_1 + \Psi_2) \quad \text{bindend}$$

$$E_- : \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\Psi_1 - \Psi_2) \quad \text{antibindend}$$

Explizit zu berechnen:

$$S \equiv \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$$
$$\alpha \equiv \langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle$$
$$\beta \equiv \langle \Psi_2 | H | \Psi_2 \rangle$$

$$E_{\pm} = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left[\frac{1}{R} \mp \frac{j+k}{1 \pm S} \right]$$



Energie der zwei
isolierten Atome (
ni Elektron)

R dimensionslos

$$R = \frac{|r_a - r_b|}{a_0}$$

a_0 Bohr-Radius

\cdot
 r_a

\cdot
 r_b

wobei:

$$j = a_0 \int dV \frac{|\Psi_{1s}(\underline{r} - \underline{r}_a)|^2}{|\underline{r} - \underline{r}_b|}$$

$$= \frac{1}{R} (1 - (1+R)e^{-2R})$$

$$k = a_0 \int dV \frac{\Psi_{1s}(\underline{r} - \underline{r}_a) \Psi_{1s}(\underline{r} - \underline{r}_b)}{|\underline{r} - \underline{r}_a|} = (1+R)e^{-R}$$

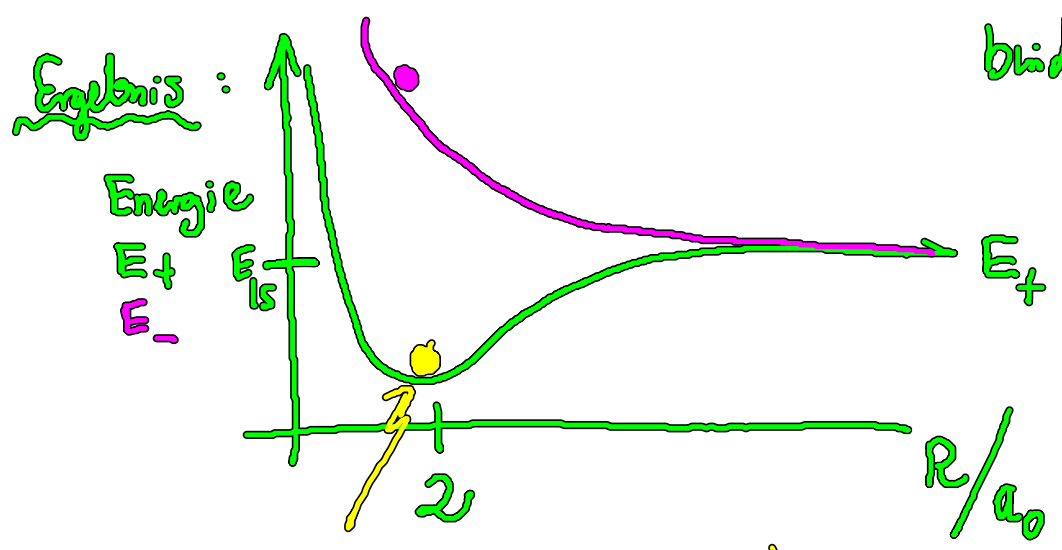
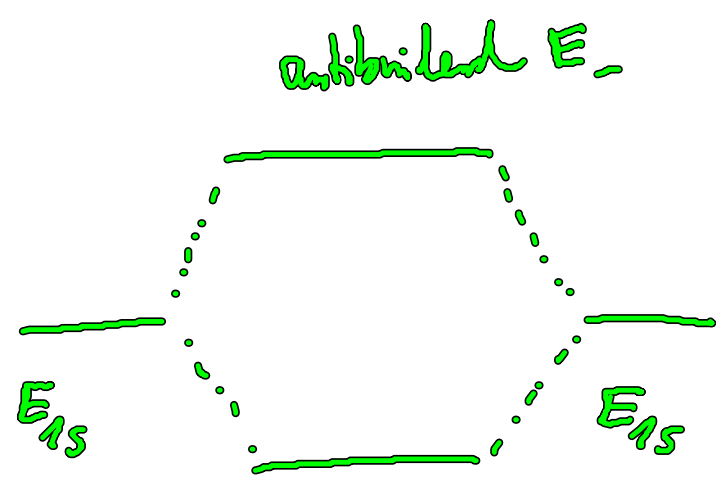
$$S = \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = (1 + R + \frac{1}{3}R^2)e^{-R}$$

Energie-Term k : Interelementer Term

Energie-Term j : Ladungsdichte des Elektrons um Proton a im Coulomb-Feld des Protons b .

• $j > k$

→ „Term splittings“



gleichgewichtslage bei $R = R_0$ so, dass $E_+ = \min$.

Komplexiertere Moleküle: Hartree-Fock
Selbstkonsistente Gleichungen für die
Linearkombinationen der AO:

Rotationsgleichungen.

Rotationen und Vibrationen von Molekülen

Hier nur für zweiatomige Moleküle

Rotationen: Drehimpuls von zwei Teilchen.

$$\underline{L} = \underline{r}_1 \times \underline{p}_1 + \underline{r}_2 \times \underline{p}_2$$
$$= \underline{R} \times \underline{P} + \underline{r} \times \underline{p}$$

$$\underline{R} = \frac{m_1 \underline{r}_1 + m_2 \underline{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad \underline{r} = \underline{r}_2 - \underline{r}_1$$

$$\underline{P} = \underline{p}_1 + \underline{p}_2$$

$$\underline{p} = \frac{m_1 \underline{p}_2 - m_2 \underline{p}_1}{m_1 + m_2}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{„reduzierte Masse“}$$

$$\underline{L} = \mu \underline{\dot{r}} = \mu (\underline{\dot{r}}_2 - \underline{\dot{r}}_1) = \mu \left(\frac{\underline{p}_2}{m_2} - \frac{\underline{p}_1}{m_1} \right) = \underline{p}$$

Folgt BM: BO-Näherung

$$H_n = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{F}^2}{2\mu} \stackrel{\text{üA}}{=} \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2}$$

Hamiltonian der zwei Kerne $M \equiv m_1 + m_2$

Effektiv beschreibt: $\langle \Psi_\alpha | H_n | \Psi_\alpha \rangle + E_\alpha(r)$

$$\equiv \hat{H}_{n,d} = \underbrace{\left\langle \Psi_2 \left| \frac{p^2}{2M} \right| \Psi_2 \right\rangle}_{\text{Schwerpunktsbewegung}} + \underbrace{\left\langle \Psi_2 \left| \frac{p^2}{2\mu} \right| \Psi_2 \right\rangle + E_\alpha(r)}_{\text{Eiweißchenproblem (relativ)}}$$

$$H_{n,d}^{\text{eff}} = \frac{p^2}{2\mu} + E_\alpha(r) =$$

↑
elektr. Zustand

$$\text{SPK} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + E_\alpha(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} + E_\alpha(r)$$

wobei $\hat{\underline{J}}$ der Relativ-Drehimpuls der Kerne ist

$$\hat{\underline{J}}_{ps} = \underline{R} \times \underline{P} + \underbrace{\underline{r} \times \underline{p}}_{\text{Relativ-Angular}}$$

gesamt-Drehimpuls

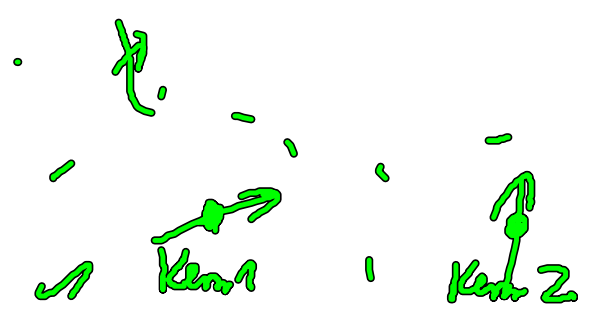
$$\hat{\underline{K}} \equiv \hat{\underline{J}} + \hat{\underline{L}} + \hat{\underline{S}}$$

\uparrow Kern \uparrow Elektronen (Spin)

Fall $S=0$

$$\hat{\underline{J}} = \hat{\underline{K}} - \hat{\underline{L}}$$

$$\langle \psi_\alpha | \hat{\underline{J}}^2 | \psi_\alpha \rangle = \langle \psi_\alpha | (\hat{\underline{K}} - \hat{\underline{L}})^2 | \psi_\alpha \rangle$$



$$= \langle \Psi_2 | \hat{K}^2 | \Psi_2 \rangle$$

$$= -2 \langle \Psi_2 | \hat{K} \hat{L} | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{L}^2 | \Psi_2 \rangle$$

$K(K+1)$ (Eigenwert des Gesamt Drehimpuls)

hängt nur von den Elektronen ab.

Ohne Beweis:

$$\langle \Psi_2 | \hat{K} \hat{L} | \Psi_2 \rangle =$$

$$\Lambda^2, \quad \Lambda = \langle \Psi_2 | \hat{L}_z | \Psi_2 \rangle$$

Damit insgesamt

$$H_{\text{rel}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2\partial}{r\partial r} \right) + \frac{K(K+1)}{2\mu r^2}$$

$$= \underbrace{-\frac{2N^2}{2\mu r^2} + \frac{\langle \Psi_2 | \hat{L}^2 | \Psi_2 \rangle}{2\mu r^2} + E_2(r)}_{= U_2(r)}$$

Insgesamt effektiv potentielle
Energie

$$\frac{K(K+1)}{2\mu r^2} + U_d(r)$$

⇒ Radialanteil der SG

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{K(K+1)}{2\mu r^2} + U_d(r) \right] R_{\ell, K, \nu}(r) =$$

$$= \epsilon_{\ell, K, \nu} R_{\ell, K, \nu}(r)$$

K : Quantenzahl für Rotations-Freibegrade

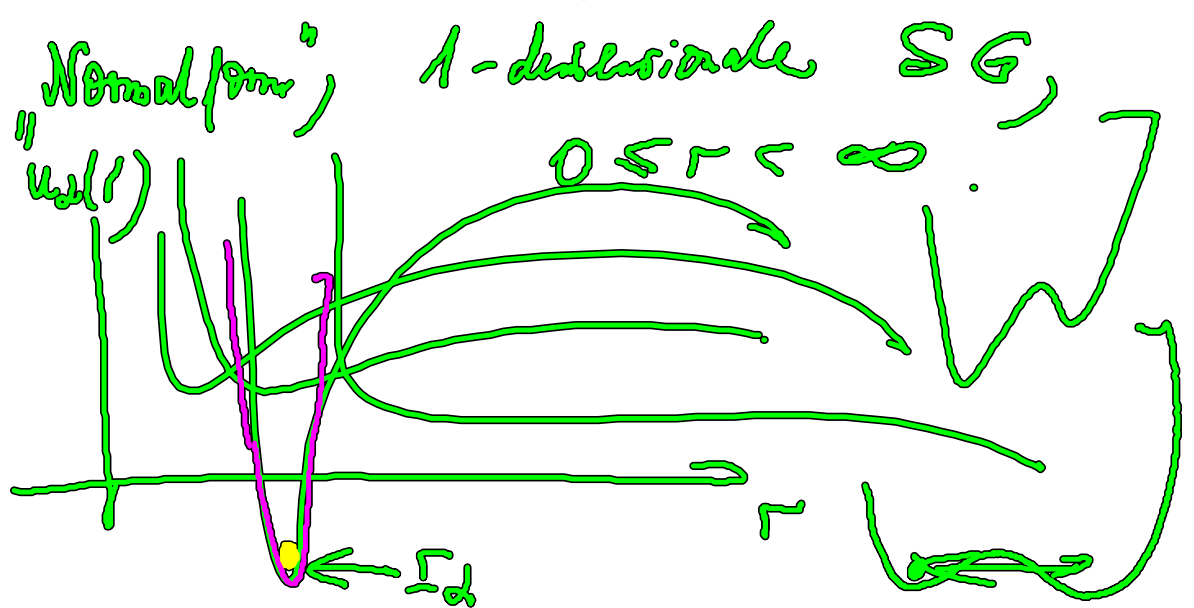
ν : " " Vibrations - "

Substitution

$$R_{\ell, K, \nu}(r) = \frac{1}{r} P_{\ell, K, \nu}(r)$$

$$\Rightarrow_{\hbar=1} \left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + U_d(r) + \frac{K(K+1)}{2\mu r^2} \right] P_{\ell, \nu} = \epsilon P_{\ell, \nu}(r)$$

Ansatz



Festet quadratisches Entwicklung um das Minimum

- $\frac{K(K+1)}{2\mu r^2}$ klein

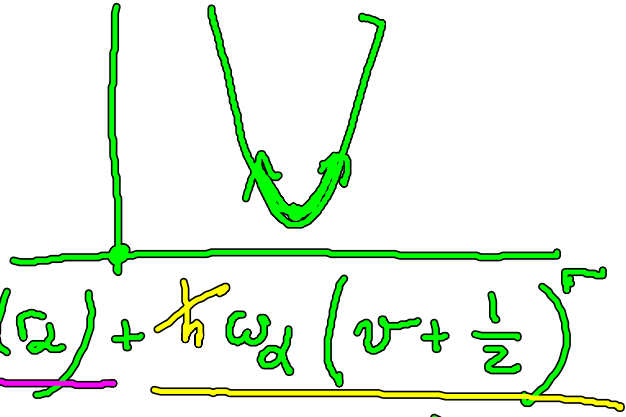
- $u_2(r) = u_2(r_2) + \frac{1}{2!} \frac{d^2}{dr^2} u_2(r) \Big|_{r=r_2} (r-r_2)^2 + \cancel{O(r-r_2)^3}$

\Rightarrow harmonischer Oszillator

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{K(K+1)}{2\mu r_d^2} + u_2(r_2) + \frac{1}{2} \mu \omega_d^2 (r-r_2)^2 \right] \psi$$

$$\psi_{d;Kv}^{\text{ham.}}(r) = \varepsilon_{d;Kv} P_{d;Kv}^{\text{ham.}}(r)$$

mit $\omega_d^2 = \frac{1}{\mu} \frac{d^2}{dr^2} U_d(r=r_a)$



$$E_{d,jkr}^{\text{ham}} = \frac{K(K+1)}{2\mu r_a^2} + \underbrace{U_d(r_a)} + \underbrace{\hbar \omega_d \left(v + \frac{1}{2} \right)}$$

$U_d(r_a)$: elektronischer Anteil

$$O\left(\frac{m_e}{\mu}\right)^0$$

$\hbar \omega_d \left(v + \frac{1}{2} \right)$: Schwingungs-Anteil

$$O\left(\frac{m_e}{\mu}\right)^{1/2}$$

$\frac{K(K+1)}{2\mu r_a^2}$: Rotations-Anteil

$$O\left(\frac{m_e}{\mu}\right)^1$$

