

$H_2^+$  - low 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:

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

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



Energie der zwei  
isolierten Atome (  
ein Elektron)

R dimensionslos

$$R \equiv \frac{|\underline{r}_a - \underline{r}_b|}{a_0}$$

$a_0$  Bohr-Radius

$\underline{r}_a$

$\underline{r}_b$

wobei

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

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

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

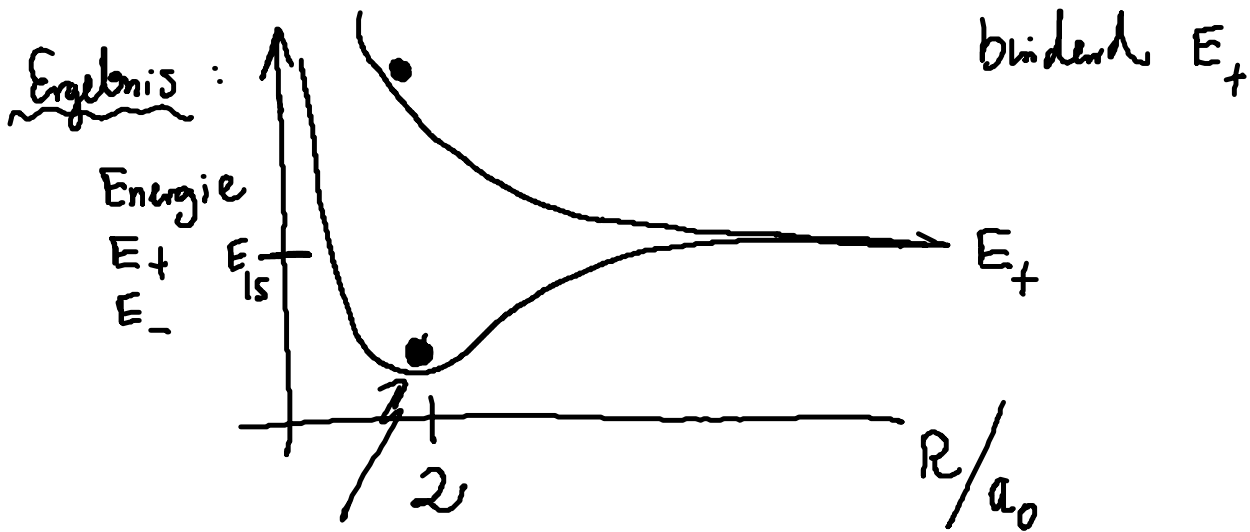
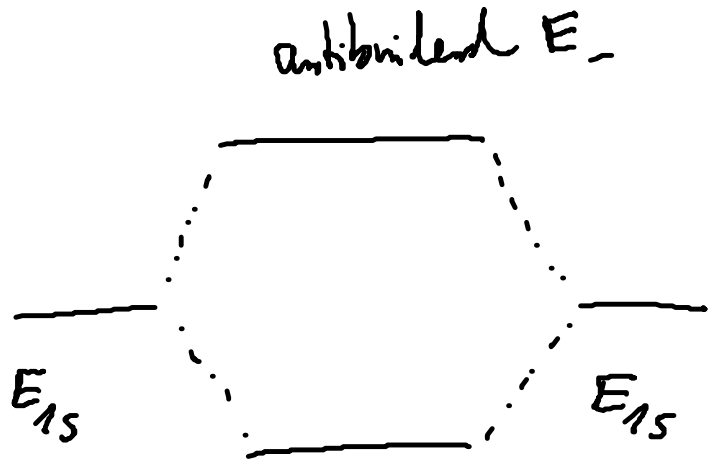
$$S \equiv \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = (1 + R + \frac{1}{3}R^2) e^{-R}$$

Energie-Term  $k$ : Interferenzterm

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

•  $j > k$

→ „Term schema“



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

Kompliziertere 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 üA

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

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

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

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

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

↑  
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

$$\underline{J}_{ges} = \underline{R} \times \underline{P} + \underbrace{\underline{r} \times \underline{p}}_{\text{Relativ-Anteil}}$$

$\uparrow$   
 $\downarrow$

gesamts-Drehimpuls

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

$\uparrow$                        $\uparrow$                       (Spin)  
 Kerne                      Elektronen

Fall  $S=0$

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

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



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


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

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

hängt nur von den Elektronen ab.

Ohne Beweis:

$$\langle \Psi_2 | \underline{K} \cdot \underline{L} | \Psi_2 \rangle =$$

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


Damit insgesamt

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

$$= \underbrace{-\frac{ZN^2}{2\mu r^2} + \frac{\langle \Psi_2 | \hat{L}^2 | \Psi_2 \rangle}{2\mu r^2} + E_d(r)}_{= U_d(r)}$$

Insgesamt effektive potentielle  
Energie

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

⇒ Radialanteil der SG

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

$$= \epsilon_{d;K,v} R_{d;K,v}(r)$$

$K$ : Quantenzahl für Rotations-Freiheitsgrad

$v$ : " " Vibrations - "

Substitution

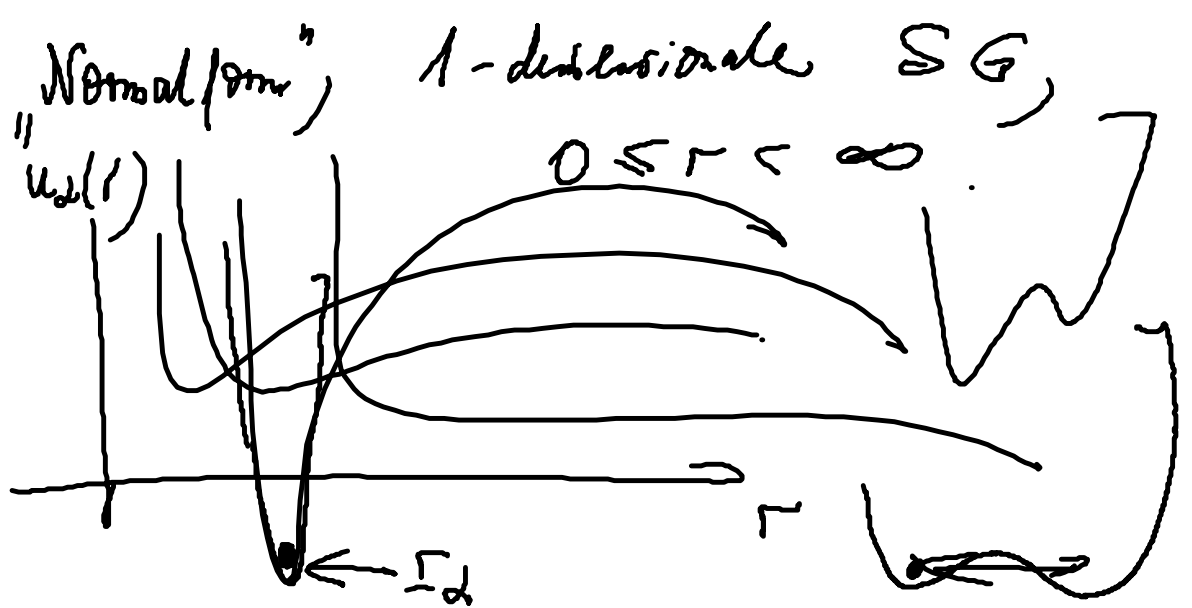
$$R_{d;K,v}(r) = \frac{1}{r} P_{d;K,v}(r)$$

$$\Rightarrow \left[ -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + U_d(r) + \frac{K(K+1)}{2\mu r^2} \right] P(r) = \epsilon P(r)$$

$\hbar=1$



Annahme



Führt quadratische Entwicklung um das Minimum

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

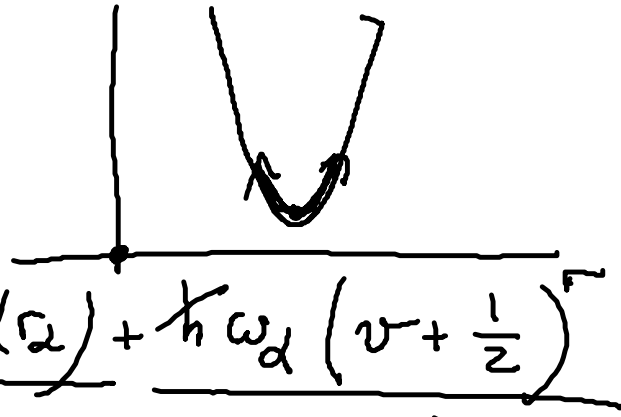
- $u_2(r) = u_2(r_2) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2}{dr^2} u_2(r) \right|_{r=r_2} (r-r_2)^2 + \cancel{O(r-r_2)^3}$

$\Rightarrow$  harmonischer Oszillator

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

$$\times P_{d;Kv}^{\text{harm.}}(r) = E_{d;Kv} P_{d;Kv}^{\text{harm.}}(r)$$

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



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

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

