

Bestimmung der Koeffizienten α, β Molekül ist symmetrisch 31

um den Mittelpunkt 0 \rightarrow Elektron Zustände haben Parität unter Reflektion an der Ebene vertikal auf die Achse zw. den Kernen durch den Nullpunkt. $\Rightarrow \alpha \psi_A + \beta \psi_B \rightarrow \alpha \psi_B + \beta \psi_A$

$\rightarrow \beta = \alpha$ gerade Parität ($\psi \rightarrow +\psi$)
 $\beta = -\alpha$ ungerade Parität ($\psi \rightarrow -\psi$)

und wir setzen
$$\psi_{\pm}(\vec{r}) = C_{\pm} (\psi_A(\vec{r}) \pm \psi_B(\vec{r})) \quad (24)$$

$$\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle = 1 = C_{\pm}^2 (1 + 1 + 2S(R)) \quad (25)$$

dah.
$$C_{\pm} = \frac{1}{2 \pm 2S(R)}$$

$$S(R) = \text{Überlapp integral} = \int d^3r \underbrace{\psi_A^*(r)}_{= \psi_A(r)} \underbrace{\psi_B(r)}_{\text{Übung}} \stackrel{\uparrow}{=} \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right) e^{-R/a_0} \quad (26)$$

(diese Art integral löst man am einfachsten in elliptischen Koordinaten:

$$(27) \begin{cases} \mu = \frac{r_A + r_B}{R} \\ \nu = \frac{r_A - r_B}{R} \end{cases} \quad \int d^3r f(r) = \int_1^{\infty} d\mu \int_{-1}^1 d\nu \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) f(\mu, \nu, \varphi) \quad (28)$$

Energieerwartungswert:
$$\langle H \rangle_{\pm} = \langle \psi_{\pm} | H | \psi_{\pm} \rangle = \epsilon_{\pm}(R)$$

$$= \frac{\langle A | H | A \rangle + \langle B | H | B \rangle \pm 2 \langle A | H | B \rangle}{2 \pm 2S} \quad (\langle A | H | A \rangle = \langle B | H | B \rangle)$$

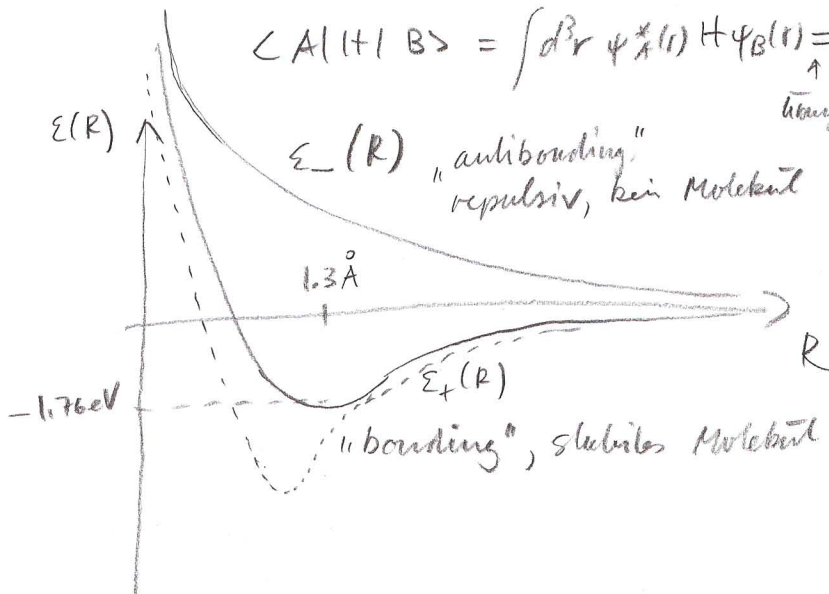
$$(29) = \frac{\langle A | H | A \rangle \pm \langle A | H | B \rangle}{1 \pm S} \quad \int d^3r \psi_A^2 \frac{e^2}{r_B} \quad (\text{Coulomb Integral})$$

mit
$$\langle A | H | A \rangle = \int d^3r \psi_A^*(r) H \psi_A(r) = -Ry + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-2R/a_0} \quad (30)$$

$$\langle A | H | B \rangle = \int d^3r \psi_A^*(r) H \psi_B(r) = \left(-Ry + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\right) S - \int d^3r \psi_A(r) \psi_B(r) \frac{e^2}{r_B}$$

Austausch Integral

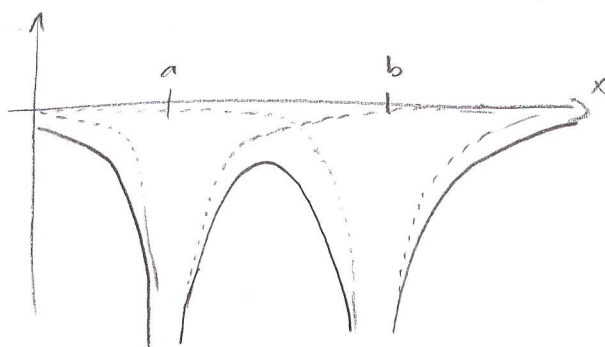
$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-R/a_0}$$
 Übung



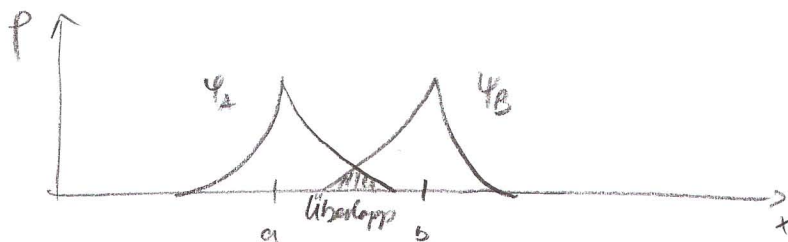
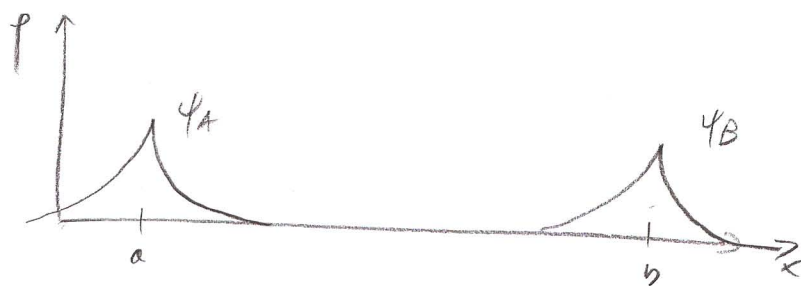
(Experimentell: $R_0 \sim 1.06 \text{ \AA}$
 ψ_+ : bonding orbital $E_0 \sim -2.8 \text{ eV}$
 ψ_- : antibonding orbital

zur Vorausskizze:

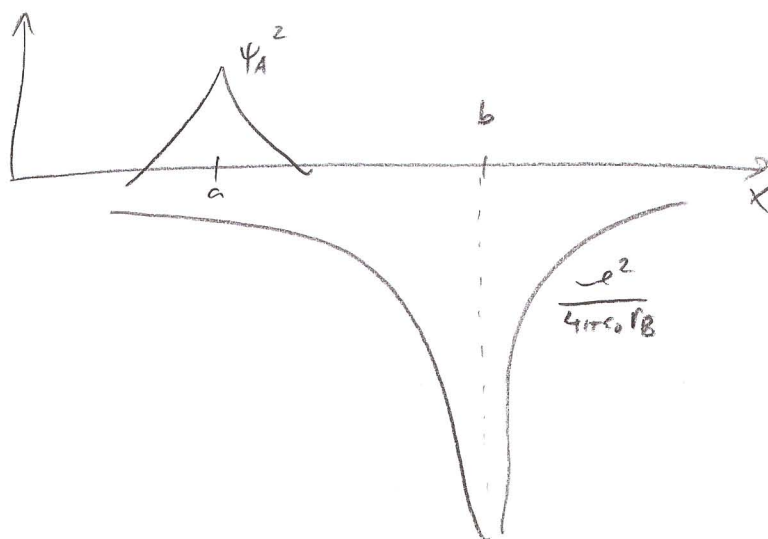
Kernpotentiale



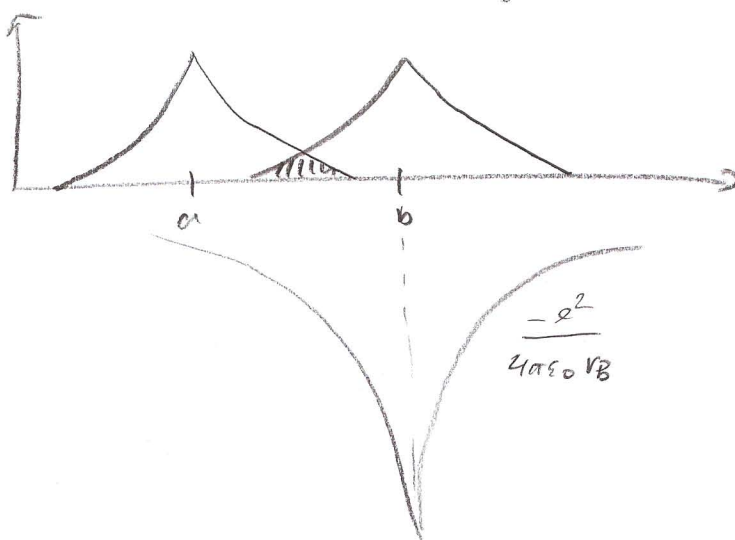
Wellenfunktion



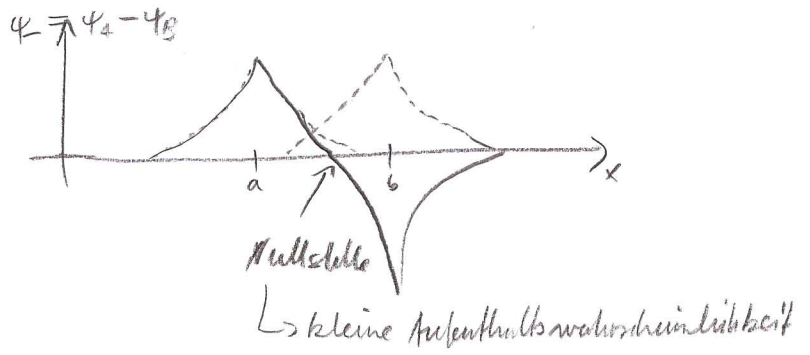
Coulombs Integral



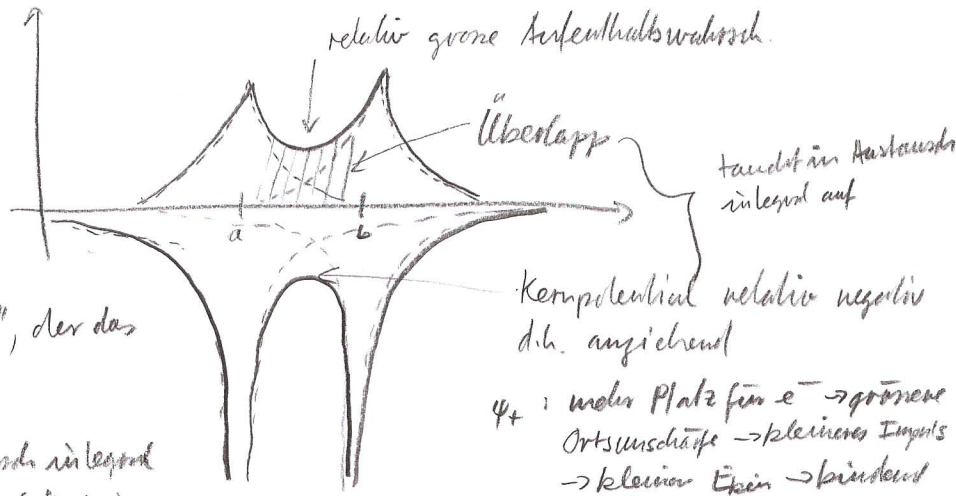
Austausch Integral



ψ_- anti bonding orbital:



ψ_+ bonding orbital:



ψ_+ : Electron bildet den "Leim", der das Molekül zusammenhält

bestimmt durch das Austauschintegral und Austauschdichte $\psi_A \psi_B$ (Überlapp)

-> quantenmechanischer Effekt. (e^- sowohl auf A wie auch auf B)

$R \gg a_0$

ψ_+ sehr ähnlich zur wahren Wellenfunktion

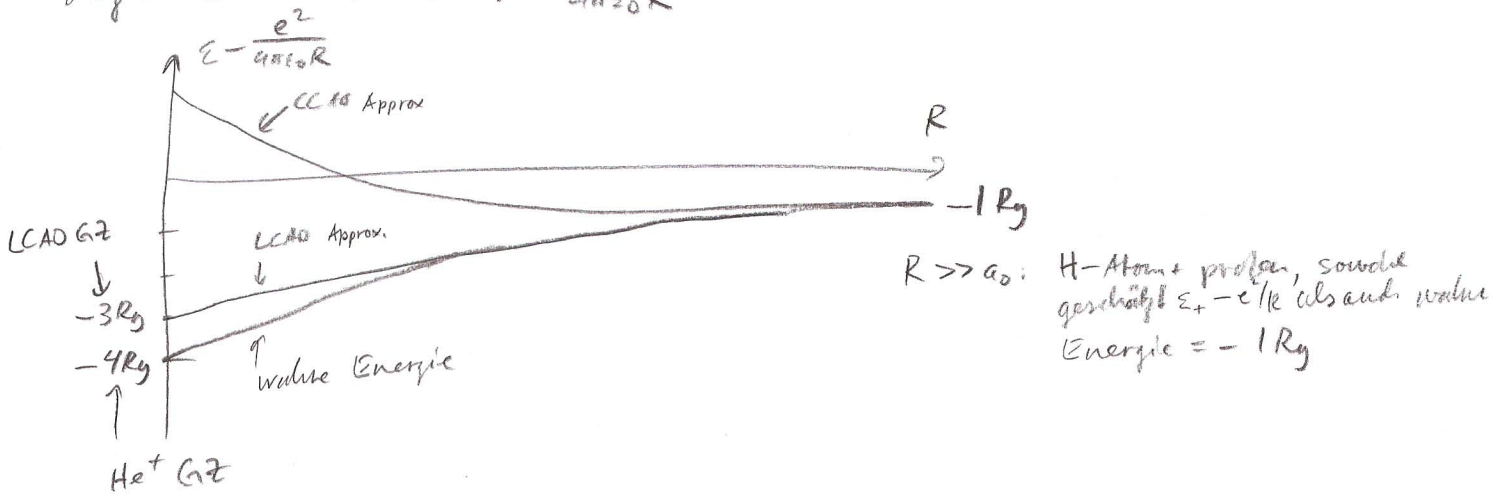
$R \ll a_0$

wahre Wellenfunktion: 1s Zustand des He^+ Ions

aber, für $R \rightarrow 0$: ψ_+ H-Atom 1s Zustand

-> ψ_+ ungenau für $R \rightarrow 0$ -> geschätzte Bindungsenergie kleiner als wahre (und größerer GKW Abstand als wahrer)

dazu: betrachte $\epsilon(R) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} =$ elektronischer Teil der Energie



Verbessertes Ansatz

$$\psi_A = C(1 + \lambda z) e^{-\gamma(R)r_A/a_0}$$

$\lambda, \gamma(R)$: Variationsparameter
 z -Koordinate entlang Achse zw. Protonen

$\lambda, \gamma(R)$: Parameter, optimieren, so dass $\epsilon_+(R)$ minimal wird.

- Wechselwirkung zw. Elektron und Protonen: Ladungsverteilung nicht mehr kugelsymmetrisch, sondern in z-Richtung verformt.
- auch radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung von $|\phi_{A,B}(r_{H,B})|^2$ des Elektrons hängt vom Kernabstand R ab: $\eta(R)$; $\eta > 1$: Kontraktion der atomaren Orbitale \rightarrow Erniedrigung der potentiellen Energie
- Kinetische Energie: Kontraktion der Orbitale \rightarrow weniger Platz \rightarrow mehr kinetische Energie (azimutal, ungehindert entlang z) ... Minimum: Optimum in Bezug auf potentielle und kinetische Energie.

$$\begin{aligned} \langle E_{kin}^{\perp} \rangle &= \frac{1}{2} m \overline{v_{\perp}^2} && \text{senkrecht zur z-Achse} \\ \langle E_{kin}^z \rangle &= \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} && \text{entlang z-Achse} \end{aligned}$$

Methodik	$\langle E_{kin}^{\perp} \rangle$	$\langle E_{kin}^z \rangle$	$\overline{E_{kin}}$	$\overline{E_{pot}}$	E	alle Energien in $Ry = 13.6eV$
LCAO	0.60	0.18	0.78	-1.9	-1.12	
LCAO ($\eta = 1.25$)	0.92	0.28	1.20	-2.4	-1.20	
exakt	0.95	0.30	1.25	-2.5	-1.25	
H + H ⁺ (R = ∞)	0.67	0.33	1.00	-2.0	-1.0	

Wellenfunktion	$\Sigma_+(R_{min}) [eV]$	R/a_0
LCAO	1.76	2.5
LCAO $\eta \neq 0, \lambda = 0$	2.25	2.0
LCAO $\eta \neq 0, \lambda \neq 0$	2.65	2.0
exakt	2.79	2.0