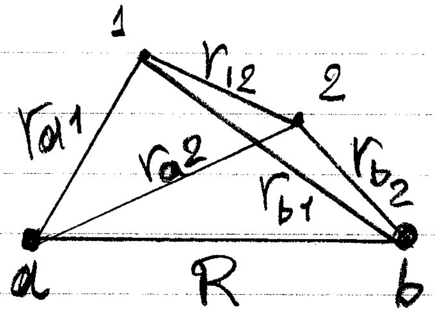
H_2



$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

$$= \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad , \hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{1}{r_{ai}} - \frac{1}{r_{bi}}$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1)\alpha(1) & \sigma_g(1)\beta(1) \\ \sigma_g(2)\alpha(2) & \sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix} \equiv |\sigma_g \bar{\sigma}_g|$$

$$= \sigma_g(1)\sigma_g(2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right)$$

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \sigma_g(1)\sigma_g(2) | \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} | \sigma_g(1)\sigma_g(2) \rangle \times$$

$$\times \frac{1}{2} \langle \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) | \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \rangle =$$

$$= \Big\{ \langle \sigma_g(1) | \hat{h}(1) | \sigma_g(1) \rangle \underbrace{\langle \sigma_g(2) | \sigma_g(2) \rangle}_{(=1)} +$$

$$\langle \sigma_g(2) | \hat{h}(2) | \sigma_g(2) \rangle \underbrace{\langle \sigma_g(1) | \sigma_g(2) \rangle}_{(=1)} + \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{R} \right\rangle \Big\}$$

$$\times \frac{1}{2} \Big[\underbrace{\langle \alpha(1)\beta(2) | \alpha(1)\beta(2) \rangle}_{(=1)} - \underbrace{\langle \alpha(1)\beta(2) | \beta(1)\alpha(2) \rangle}_{(=0)} -$$

$$- \underbrace{\langle \beta(1)\alpha(2) | \alpha(1)\beta(2) \rangle}_{(=0)} + \underbrace{\langle \beta(1)\alpha(2) | \beta(1)\alpha(2) \rangle}_{(=1)} \Big]$$

$$= 2E_{H_2^+} + \left\langle \sigma_g(1)\sigma_g(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \sigma_g(1)\sigma_g(2) \right\rangle + \frac{1}{R}$$

$$= 2E_{H_2^+} + J_{gg} + \frac{1}{R}.$$

(J_{gg}: Ολοκλ. Coulomb)

$$= 2E_{H_2^+}(R) + J_{gg}(R) + \frac{1}{R}$$

$$\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab})}} \frac{k^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \left(e^{-kr_a} + e^{-kr_b} \right)$$

→ Ελαχιστοποιώντας λαμβάνουμε:

$Re = 0.739\,\text{Å}$ ενώ expt. $Re = 0.741\,\text{Å}$

$De = 3.49\,eV = 80.48\,\frac{kcal}{mol}$ $\quad De = 4.75\,eV = 109.5\,\frac{kcal}{mol}$

Όπως θα δούμε στη συνέχεια υπάρχει ένα επί πλέον πρόβλημα με τήν Ψ. Εάν αναλύσουμε τό χωρικό τμήμα της:

$$\sigma_g(1)\sigma_g(2) = N^2\left(1s_a(1)+1s_b(1)\right)\left(1s_a(2)+1s_b(2)\right) =$$

$$= N^2\left\{\underset{①}{1s_a(1)\,1s_a(2)} + \underset{②}{1s_a(1)1s_b(2)} + \underset{③}{1s_b(1)1s_a(2)} + \underset{④}{1s_b(1)1s_b(2)}\right\}$$

παρατηρούμε ότι οί όροι: ① καί ④ άντιστοιχούν σέ ιοντική κατανομή ($H^- H^+$) ενώ οί όροι ② καί ③ σέ ομοιοπολική ($H^{\bullet\bullet}H$). Οί ιοντικοί όροι δέν θά έπρεπε νά υπάρχουν σέ άπειρο R διότι ή καμπύλη πρέπει νά άνοίγει στά ένεργειακά χαμηλότερα $\dot{H} + \dot{H}$.

Παρατηρώ τώρα ότι:

$$\sigma_u(1)\sigma_u(2) = N^2\left(1S_a(1)-1S_b(1)\right)\left(1S_a(2)-1S_b(2)\right) =$$

$$= N^2\left\{1S_a(1)1S_a(2) - 1S_a(1)1S_b(2) - 1S_b(1)1S_a(2) + 1S_b(1)1S_b(2)\right\}$$

καί ἡ συνάρτηση: $\sigma_g(1)\sigma_g(2) - \sigma_u(1)\sigma_u(2)$

δέν περιέχει ἰοντικούς ὅρους καθόλου. Ἡ συνολική κυματοσυνάρτηση θά εἶναι:

$$\left\{\sigma_g(1)\sigma_g(2) - \sigma_u(1)\sigma_u(2)\right\} \times \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right\} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \sigma_g(1)\alpha(1) & \sigma_g(1)\beta(1) \\ \sigma_g(2)\alpha(2) & \sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \sigma_u(1)\alpha(1) & \sigma_u(1)\beta(1) \\ \sigma_u(2)\alpha(2) & \sigma_u(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\left|\sigma_g\bar{\sigma}_g\right| - \left|\sigma_u\bar{\sigma}_u\right|\right\}$$

πού εἶναι σωστή στό ἄπειρο. Στήν ἰσορροπία ὅμως χρειάζεται μία μικρή συνεισφορά τῆς $|\sigma_u\bar{\sigma}_u|$. Θέτω γενικῶς

$\Psi = C_1|\sigma_g\bar{\sigma}_g| + C_2|\sigma_u\bar{\sigma}_u|$ καί ἐλαχιστοποιῶ σέ κάθε σημεῖο. Ἔτσι στό ἄπειρο $C_1 = C_2$, στήν ἰσορροπία $C_1 \gg C_2$