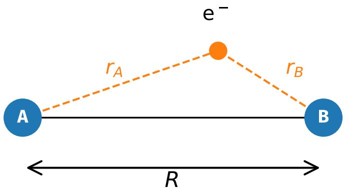
Wasserstoffmolekül-Ion H_2^+

Zwei Kerne, ein Elektron

- Kerne A, B mit Ladung $+e$, Abstand R
- Ein Elektron, Abstände r_A, r_B zu den Kernen



$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{\underbrace{r_A}_{\text{Elektron-Kern-Abstand}}} + \frac{1}{r_B}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \underbrace{R}_{\text{Kernabstand}}} \tag{66}$$

Motivation

Wasserstoff-Atom

- Kugelsymmetrisch
- Separation der Variablen
  $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$

Wasserstoffmolekül-Ion

- Zwei Kerne: nur noch axiale Symmetrie
- Keine Separation in Kugelkoordinaten möglich
- Exakt lösbar, aber nicht generalisierbar

LCAO-Ansatz

Physikalische Idee

Nahe Kern: Elektron verhält sich wie in einem Wasserstoff-Atom

Ansatz

Linear Combination of Atomic Orbitals

$$\psi = \underbrace{c_A}_{\text{Gewicht}} \underbrace{\phi_A}_{\text{1s-Atomorbital Kern A}} + \overbrace{c_B}^{\text{Gewicht}} \overbrace{\phi_B}^{\text{1s-Atomorbital Kern B}} \tag{67}$$

Energieausdruck

$$E = \frac{\langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \tag{68}$$

Warum nicht Produkt?

Produktansatz separiert *verschiedene* Koordinaten

- Wasserstoff-Atom: $\psi = R(r)Y(\theta, \varphi)$: trennt Radial- und Winkelanteil
- Vielelektronen: $\psi = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$: trennt verschiedene Elektronen

Summe: beschreibt Superposition in *gleicher* Koordinate

- $\phi_A(\mathbf{r})$ und $\phi_B(\mathbf{r})$
- $\phi_A(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r})$ keine normierbare Wellenfunktion

Einsetzen

$$E = \frac{\langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle c_A\,\phi_A + c_B\,\phi_B | \widehat{H} | c_A\,\phi_A + c_B\,\phi_B \rangle}{\langle c_A\,\phi_A + c_B\,\phi_B | c_A\,\phi_A + c_B\,\phi_B \rangle} \tag{69}$$

Ausmultiplizieren

$$E = \frac{c_A^2 \overbrace{\langle \phi_A | \widehat{H} | \phi_A \rangle}^{H_{AA}} + c_A c_B \overbrace{\langle \phi_A | \widehat{H} | \phi_B \rangle}^{H_{AB}} + c_B c_A \overbrace{\langle \phi_B | \widehat{H} | \phi_A \rangle}^{H_{BA}} + c_B^2 \overbrace{\langle \phi_B | \widehat{H} | \phi_B \rangle}^{H_{BB}}}{c_A^2 \underbrace{\langle \phi_A | \phi_A \rangle}_{=1} + c_A c_B \underbrace{\langle \phi_A | \phi_B \rangle}_{S} + c_B c_A \langle \phi_B | \phi_A \rangle + c_B^2 \underbrace{\langle \phi_B | \phi_B \rangle}_{=1}} \tag{70}$$

1s Wellenfunktionen sind reell

$\langle \phi_A | \phi_B \rangle = \langle \phi_B | \phi_A \rangle$ und $H_{AB} = H_{BA}^*$, hier: $H_{AB} = H_{BA}$

$$E = \frac{c_A^2 H_{AA} + 2 c_A c_B H_{AB} + c_B^2 H_{BB}}{c_A^2 + 2 c_A c_B S + c_B^2} \tag{71}$$

Lösung sollte E minimieren, also E stationär bezüglich c_A, c_B

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0 = \frac{\alpha}{\beta} \Rightarrow E\beta = \alpha \Rightarrow \frac{\partial \alpha}{\partial c_A} = E\,\frac{\partial \beta}{\partial c_A} \tag{72}$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial c_A} = 2c_A H_{AA} + 2c_B H_{AB} \qquad \frac{\partial \beta}{\partial c_A} = 2c_A + 2c_B S \tag{73}$$

Einsetzen

$$c_A H_{AA} + c_B H_{AB} - E(c_A + c_B S) = 0 \Leftrightarrow \left(H_{AA} - E\right) c_A + \left(H_{AB} - ES\right) c_B = 0$$

Analog

$$\left(H_{AB} - ES\right) c_A + \left(H_{BB} - E\right) c_B = 0$$

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{BB} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = (\mathsf{H} - E\mathsf{S}) \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \mathbf{0} \tag{74}$$

Nicht-triviale Lösung

$\det(\mathsf{H} - E\mathsf{S}) = 0$

Determinante

homonuklear: $H_{AA} = H_{BB}$

$$(H_{AA} - E)(H_{BB} - E) - (H_{AB} - ES)^2 = (H_{AA} - E)^2 - (H_{AB} - ES)^2 = 0 \tag{75}$$

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \tag{76}$$

Koeffizienten

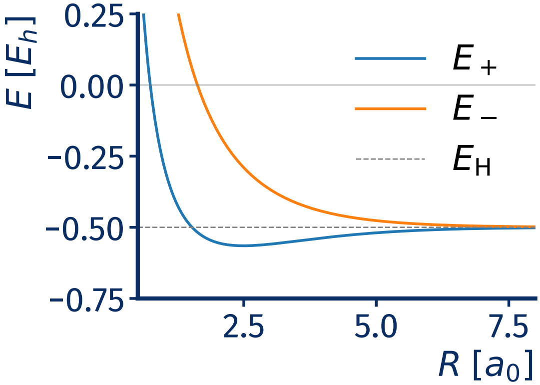
- E_{+}: $c_A = +c_B \;\Rightarrow\; \psi_{+} \propto \phi_A + \phi_B$ (bindend)
- E_{-}: $c_A = -c_B \;\Rightarrow\; \psi_{-} \propto \phi_A - \phi_B$ (antibindend)

Schranken

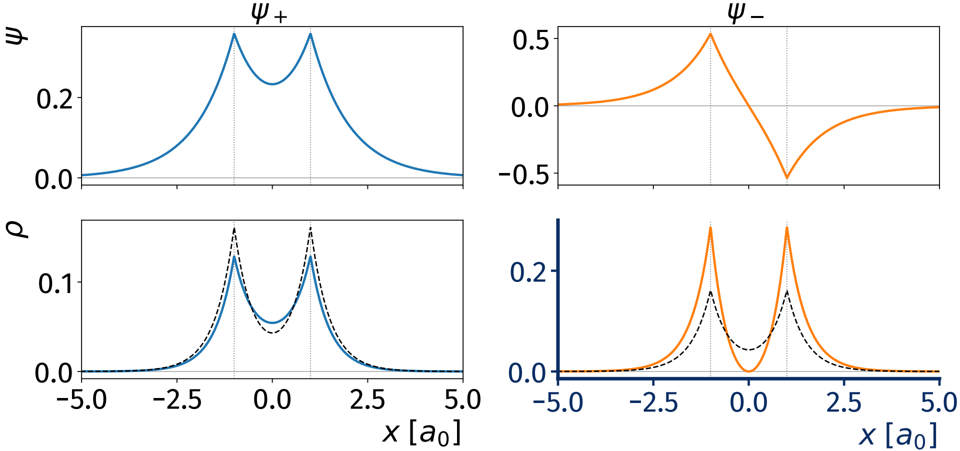
- $H_{AB}(R) < 0$ für 1s-Orbitale
- $E_+ < H_{AA} < E_-$

Grenzwerte

- $R \to \infty$: $S, H_{AB} \to 0$
- $R \to \infty$: $H_{AA} \to -\frac{1}{2}E_h$



$E_\pm(R)$



Referenz: $\frac{1}{2}(|\phi_A|^2 + |\phi_B|^2)$

σ-Symmetrie und Benennung

Beide Orbitale rotationssymmetrisch um die Bindungsachse (σ-Symmetrie)

- Bindend: σ_{1s} (aus $\phi_A + \phi_B$)
- Antibindend: σ^*_{1s} (Knotenebene senkrecht zur Bindungsachse)

Aus zwei 1s-Atomorbitalen entstehen genau ein σ und ein σ^*

Ausblick

- Aus n Atomorbitalen entstehen stets n Molekülorbitale
- Grundlage der Molekülorbital (MO)-Diagramme für mehratomige Moleküle

Zusammenfassung

LCAO

- *Linear Combination of Atomic Orbitals*
- Superposition von bekannten Lösungen
- Näherung

Lösung

- Quadratische Gleichung: zwei Lösungen
- Bindend und antibindend
- Lösungen: Molekülorbitale

Ausblick

- Vielelektronenatome: Abschirmung bricht Entartung
- MO-Diagramme und Aufbau-Prinzip