

# TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

Irene Burghardt (burghardt@chemie.uni-frankfurt.de)

## Praktikumsbetreuung:

Konstantin Falahati (k.falahati@yahoo.com)

Jan von Cosel (jvcosel@theochem.uni-frankfurt.de)

Robert Binder (rbinder@theochem.uni-frankfurt.de)

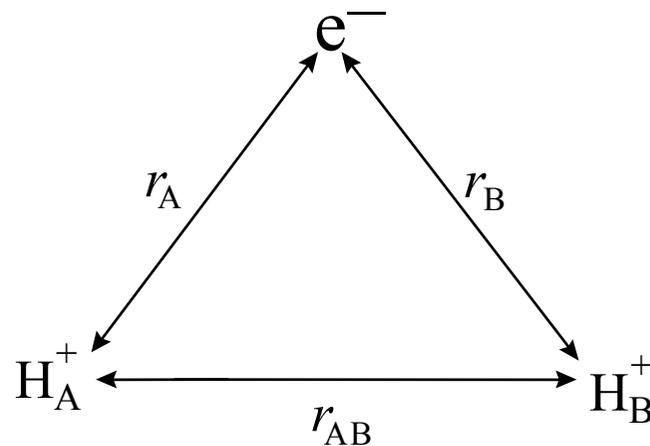
Tianji Ma (beiai@hotmail.de)

Vorlesung: Di 10h-12h, Fr 9h-10h

Übungen: Fr 10h-11h

Web site: <http://www.theochem.uni-frankfurt.de/TC1>

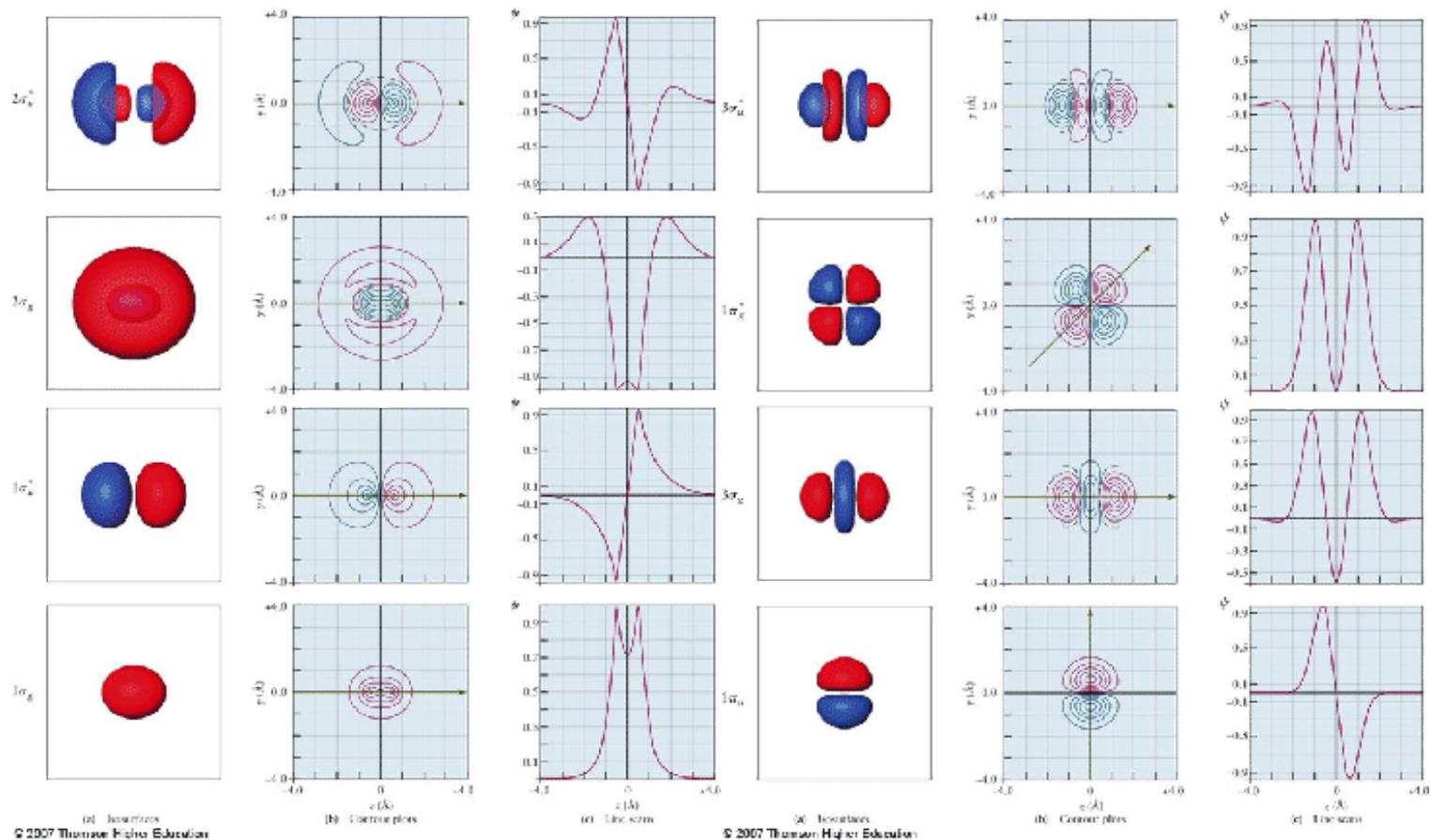
# Wasserstoffmolekölion (in Born-Oppenheimer-Näherung)



$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ -\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{r_{AB}} \right\} \equiv \hat{T}_e + \hat{V}_{eA} + \hat{V}_{eB} + \hat{V}_{AB}$$

- das Wasserstoffmolekölion  $H_2^+$  ist das **einzigste Molekül**, dessen **Schrödingergleichung exakt gelöst werden kann**
- hier betrachten wir eine einfachere LCAO-MO Näherungslösung

# Wasserstoffmolekulation: exakte Lösung



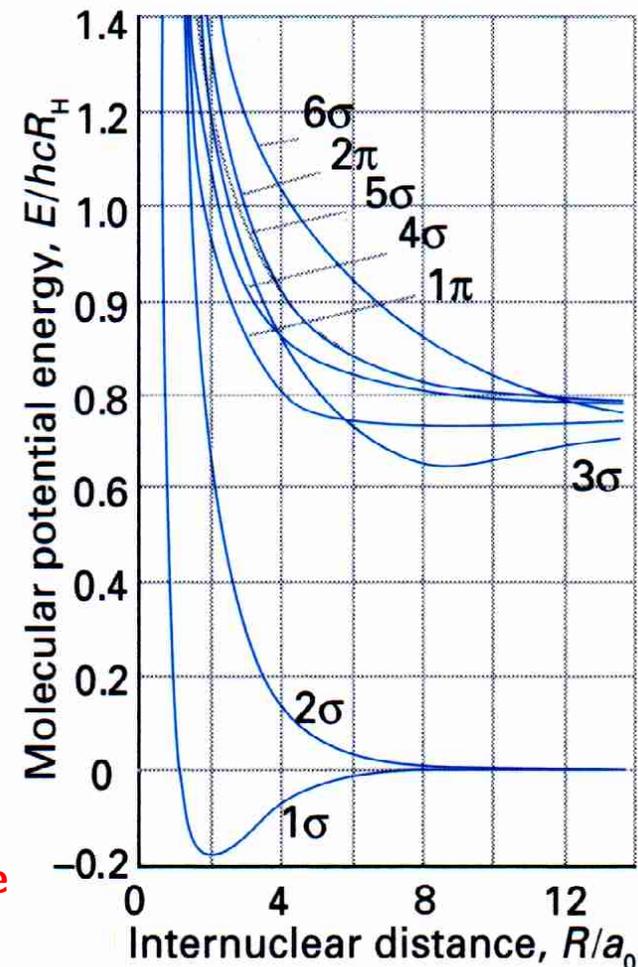
<http://www.nyu.edu/classes/tuckerman/adv.chem/lectures/lecture-13/node3.html>

Orbitale:  $1\sigma_g$ ,  $1\sigma_u^*$ ,  $2\sigma_g$ ,  $2\sigma_u^*$ ,  $1\pi_u$ ,  $3\sigma_g$ ,  $1\pi_g^*$ ,  $3\sigma_u^*$

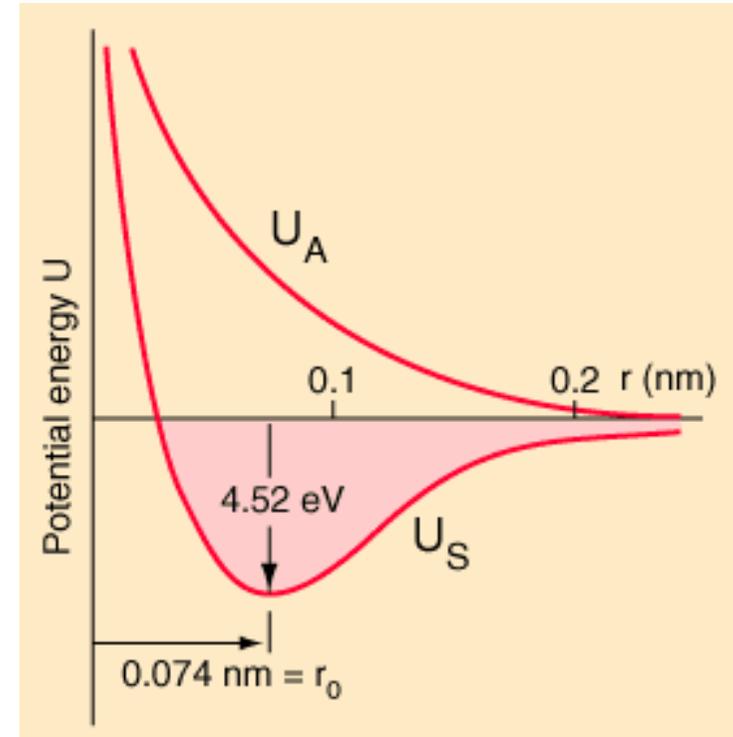
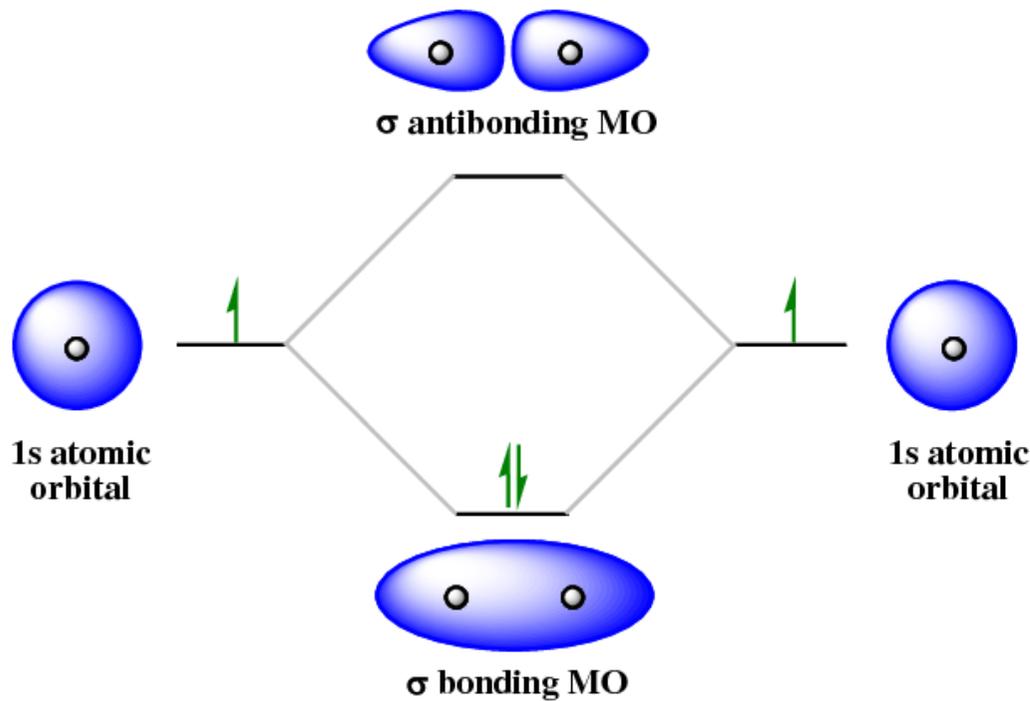
# $H_2^+$ : exakte Born-Oppenheimer-Potentiale

- Sequenz von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen
- Die niedrigsten  $1\sigma$  und  $2\sigma^*$ -Orbitale sind deutlich separiert

BO-Potentiale =  $R$ -abhängige elektronische Eigenwerte



# LCAO-MO-Näherungsverfahren



- Darstellung in einer Basis von 1s Atomorbitalen (AO)
- bindende und anti-bindende Kombinationen von AOs:  $1\sigma_g$ ,  $1\sigma_u^*$

# Wasserstoffmolekulation via LCAO-MO Verfahren

LCAO = Linear Combination of Atomic Orbitals:

$$|\psi\rangle = c_a |a\rangle + c_b |b\rangle$$

**“Ansatz” für die Molekülorbitale (MO's) von  $H_2^+$**

$|a\rangle = 1s$  H-Orbital, auf Atom A zentriert

$|b\rangle = 1s$  H-Orbital, auf Atom B zentriert

- explizite Darstellung im Ortsraum:

$$a(r_A) = R_{n=1,l=0}(r_A) = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \exp(-r_A/a_0)$$

$$b(r_B) = R_{n=1,l=0}(r_B) = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \exp(-r_B/a_0)$$

- $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  sind bei endlichem Abstand  $r_{AB}$  **nicht orthogonal**:  
 $S_{ab} = \langle a|b\rangle \neq 0$   **$S_{ab} = \text{Überlappintegral}$**

# Überlappintegral – explizite Form

elliptische Koordinaten:  $\mu = (r_A + r_B)/r_{AB}$        $\nu = (r_A - r_B)/r_{AB}$

Volumenelement:  $dV = \frac{1}{8}r_{AB}^3(\mu^2 - \nu^2)d\mu d\nu d\phi$

wobei  $1 \leq \mu \leq \infty$        $-1 \leq \nu \leq 1$        $0 \leq \phi \leq 2\pi$

Für das Überlappintegral ergibt sich explizit:

$$\begin{aligned} S = \langle a|b \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int dV e^{-(r_A+r_B)/a_0} \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty d\mu \int_{-1}^1 d\nu \frac{1}{8}r_{AB}^3(\mu^2 - \nu^2)e^{-\mu r_{AB}/a_0} \end{aligned}$$

$$S = \langle a|b \rangle = \left[ 1 + \frac{r_{AB}}{a_0} + \frac{1}{3} \left( \frac{r_{AB}}{a_0} \right)^2 \right] e^{-r_{AB}/a_0}$$

$S \longrightarrow 0$  wenn  $r_{AB} \longrightarrow \infty$        $S \longrightarrow 1$  wenn  $r_{AB} \longrightarrow 0$

# LCAO-MO Verfahren, cont'd

Mit dem Ansatz  $|\psi\rangle = c_a |a\rangle + c_b |b\rangle$  lautet die SG:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$\hat{H}(c_a |a\rangle + c_b |b\rangle) = E(c_a |a\rangle + c_b |b\rangle)$$

$$c_a \hat{H}|a\rangle + c_b \hat{H}|b\rangle = c_a E |a\rangle + c_b E |b\rangle$$

- multipliziere von links mit  $\langle a|$ :

$$c_a \langle a|\hat{H}|a\rangle + c_b \langle a|\hat{H}|b\rangle = c_a E \langle a|a\rangle + c_b E \langle a|b\rangle \quad (1)$$

- multipliziere von links mit  $\langle b|$ :

$$c_a \langle b|\hat{H}|a\rangle + c_b \langle b|\hat{H}|b\rangle = c_a E \langle b|a\rangle + c_b E \langle b|b\rangle \quad (2)$$

- Notation:  $H_{aa} = \langle a|\hat{H}|a\rangle$ ,  $H_{ab} = \langle a|\hat{H}|b\rangle$ ,  $H_{ba} = \langle a|\hat{H}|b\rangle = H_{ab}$  (da die Orbitale  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  reell sind),  $S_{ab} = \langle a|b\rangle$ ,  $S_{ba} = \langle b|a\rangle = S_{ab}$  <sup>8</sup>

## LCAO-Verfahren, Forts.

- fasse (1) und (2) in einer Matrixgleichung zusammen:

$$\begin{pmatrix} H_{aa} & H_{ab} \\ H_{ab} & H_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & E S_{ab} \\ E S_{ab} & E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix}$$

oder

$$\begin{pmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - E S_{ab} \\ H_{ab} - E S_{ab} & H_{bb} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

homogenes lineares Gleichungssystem = **“Säkulargleichung”**

## LCAO-Verfahren, Forts.

- das Gleichungssystem hat eine Lösung, wenn die **Säkularterminante** verschwindet:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ba} - ES_{ba} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0$$

- löse die sich ergebende Polynomialgleichung:

Die Eigenwerte  $E$  sind Nullstellen des “charakteristischen Polynoms”

# LCAO-MO Näherungslösung

Mit der Annahme  $H_{aa} = H_{bb}$  (homonukleares zweiatomiges Molekül) und  $H_{ab} = H_{ba}$ ,  $S_{ab} = S_{ba} = S$  (reelle Orbitale) erhält man die Eigenwerte:

$$E_{\pm} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S}$$

und die Eigenvektoren:

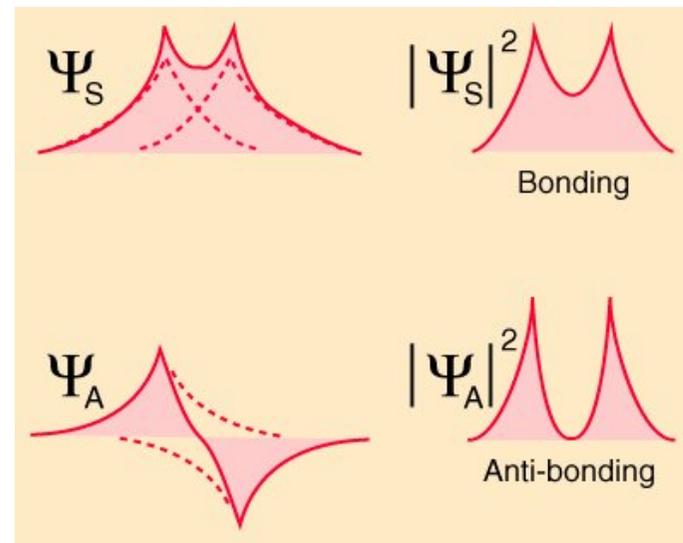
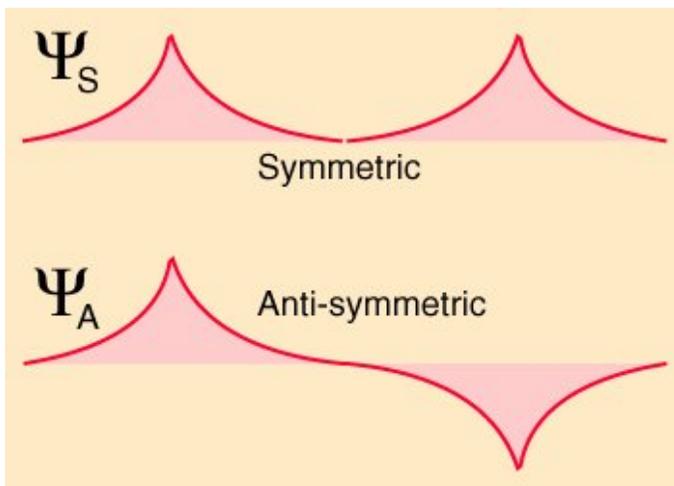
zum Eigenwert  $E_+$  :  $c_a = c_b$   $c_a = 1/(2(1 + S))^{1/2}$

zum Eigenwert  $E_-$  :  $c_a = -c_b$   $c_a = 1/(2(1 - S))^{1/2}$

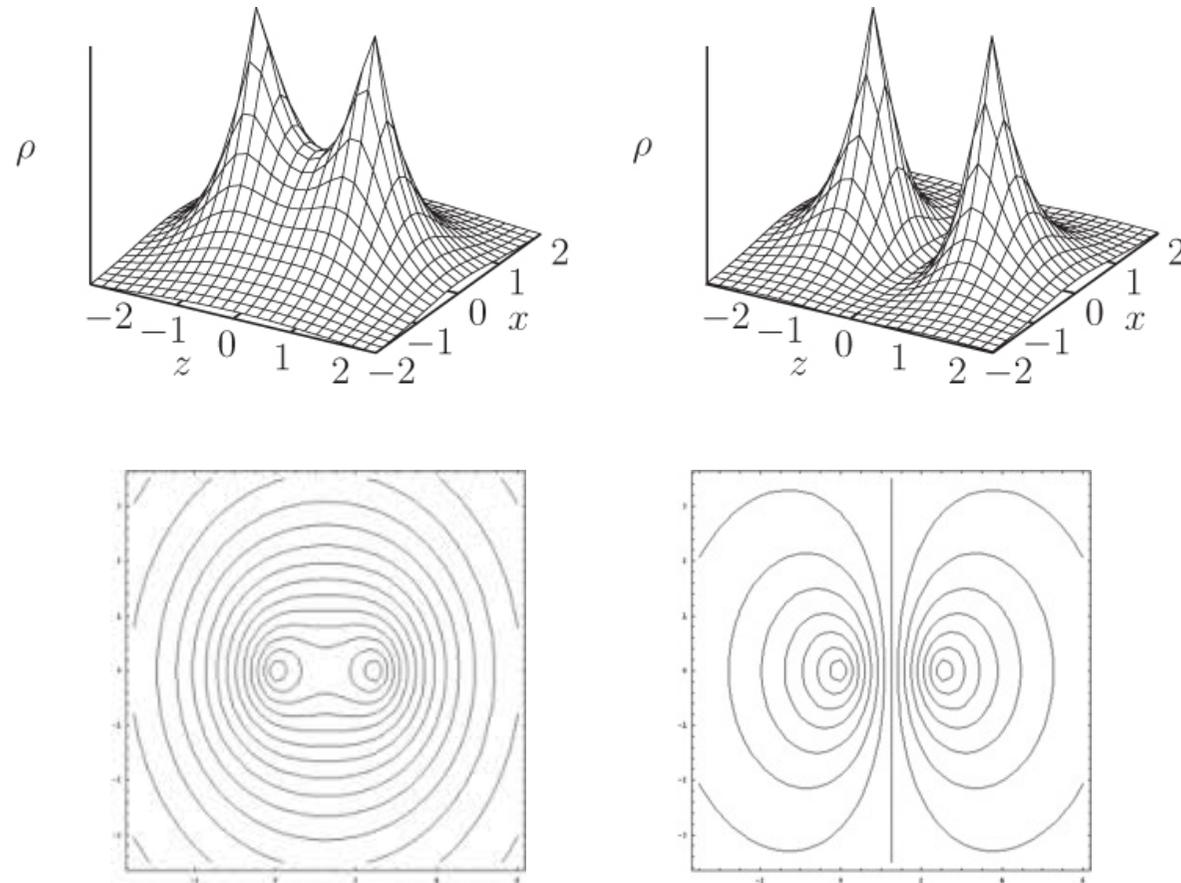
# LCAO-MO-Näherungslösung für das Wasserstoffmolekülion $H_2^+$

$$|\psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{(1+S)^{1/2}} (|a\rangle + |b\rangle)$$

$$|\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{(1-S)^{1/2}} (|a\rangle - |b\rangle)$$



# LCAO-MO-Wellenfunktion: Dichte & Kontourplots



- Projektionen einer 3D-Dichte  $\rho(x_e, y_e, z_e) = |\psi(x_e, y_e, z_e)|^2$

# LCAO-Verfahren: allgemein

- schreibe  $|\psi\rangle$  in einer AO-Basisdarstellung:  $|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle$  (z.B. vollständige **orthogonale** Basis oder **nichtorthogonale** LCAO-Basis)
- schreibe den Hamilton-Operator  $\hat{H}$  als Matrix in derselben Basis:  $H_{nm} = \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_m \rangle$  (des Weiteren: Überlapp  $S_{nm} = \langle \phi_n | \phi_m \rangle$ ).
- ausgehend von der SG,  $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ , löse das resultierende lineare Gleichungssystem für die Koeffizienten:

$$(H - E1)c = 0$$

oder

$$(H - ES)c = 0$$

- eine nicht-triviale Lösung ( $c \neq 0$ ) existiert, wenn die Säkular-determinante verschwindet (und damit die Inverse  $(H - E1)^{-1}$  oder  $(H - ES)^{-1}$  *nicht existiert*):

$$|H - E1| = 0$$

oder

$$|H - ES| = 0$$