

# Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie I

## WS 2018/19 – Übungsblatt 11

Ausgabe: Freitag 18. Januar, Besprechung: Freitag 25. Januar

### 1. Das $\text{H}_2^+$ -Molekulation

Mit Hilfe des LCAO-MO-Ansatzes

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

lassen sich genäherte Energien und Eigenfunktionen des  $\text{H}_2^+$ -Molekulations bestimmen. Die minimale Basis  $\{|a\rangle, |b\rangle\}$  besteht dabei aus den beiden 1s-Orbitalen der Wasserstoffatome.

Ausgehend vom Hamiltonoperator des Eielektronensystems

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{1}{r_{eA}} - \frac{1}{r_{eB}} + \frac{1}{r_{AB}} \right)$$

und der obigen Form der Wellenfunktion soll die Schrödingergleichung in Matrixdarstellung konstruiert und genäherte Eigenwerte (d.h., Energien) und Eigenvektoren gefunden werden.

- Konstruieren Sie die Schrödingergleichung in Matrixdarstellung.
- Im Allgemeinen sind die Basisfunktionen  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  nicht orthogonal. Warum kann man sie bei großen Distanzen der beiden Wasserstoffkerne dennoch als näherungsweise orthogonal betrachten?
- Berechnen Sie die Eigenwerte und Eigenvektoren der Schrödingergleichung in Matrixdarstellung unter der näherungsweise (!) Annahme der Orthogonalität der Basisfunktionen,  $\langle a|b\rangle = 0$ . Verwenden Sie die Bedingung, dass die Säkulardeterminante verschwinden muss,  $|\mathbf{H} - E\mathbf{1}| = 0$ , damit das Gleichungssystem  $\mathbf{H}\vec{c} = E\mathbf{1}\vec{c}$  eine nicht-triviale Lösung besitzt. Versuchen Sie, Ihr Ergebnis anschaulich zu interpretieren. (*Tipp*: Sie können sich viel unnötigen Aufwand sparen, indem Sie sich vor Lösung von Aufgabe c) Aufgabe d) ansehen.)
- Berücksichtigen Sie nun den nicht-verschwindenden Überlapp der Orbitale,  $\langle a|b\rangle = S_{ab}$ , und konstruieren Sie das modifizierte Gleichungssystem  $\mathbf{H}\vec{c} = E\mathbf{S}\vec{c}$  mit der entsprechenden Bedingung für die Säkulardeterminante,  $|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0$ . Wie ändern sich die Eigenwerte und Eigenvektoren?
- Schreiben Sie die Eigenwerte aus Aufgabe d) mit Hilfe des Coulombintegrals  $j$  und des Resonanzintegrals  $k$ ,

$$j = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle a | \frac{1}{r_{eB}} | a \rangle$$

$$k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle a | \frac{1}{r_{eB}} | b \rangle$$

Diskutieren Sie die physikalische Bedeutung von Coulomb- und Resonanzintegral.

- f) Zeichnen Sie ein schematisches Energiediagramm des  $\text{H}_2^+$ -Molekülions relativ zur asymptotischen Energie eines Wasserstoffatoms ( $\text{H}$ ) und eines Protons ( $\text{H}^+$ ) bei unendlich großem Abstand. Ist die Stabilisierung bzw. Destabilisierung der Molekülorbitale symmetrisch?