

Musterlösung des Übungsblattes 11 zur Vorlesung Theoretische Chemie I WS18/19

1 H_2^+ -Molekölion

Wellenfunktion und Hamilton-Operator lauten:

$$|\Psi\rangle = c_a |a\rangle + c_b |b\rangle \quad (1)$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{T}}_e + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{eA}} - \frac{1}{r_{eB}} + \frac{1}{r_{AB}} \right) \quad (2)$$

a)

Setze Gl. 1 in die Schrödingergleichung ein:

$$\hat{\mathcal{H}} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle = c_a E |a\rangle + c_b E |b\rangle \quad (3)$$

Zur Lösung wird jeweils mit $\langle a|$ und $\langle b|$ von links multipliziert:

$$\langle a| \hat{\mathcal{H}} |\Psi\rangle = \langle a| \hat{\mathcal{H}} c_a |a\rangle + \langle a| \hat{\mathcal{H}} c_b |b\rangle \quad (4)$$

$$= \langle a| c_a E |a\rangle + \langle a| c_b E |b\rangle \quad (5)$$

$$= c_a E \langle a|a\rangle + c_b E \langle a|b\rangle \quad (6)$$

$$\langle b| \hat{\mathcal{H}} |\Psi\rangle = \langle b| \hat{\mathcal{H}} c_a |a\rangle + \langle b| \hat{\mathcal{H}} c_b |b\rangle \quad (7)$$

$$= \langle b| c_a E |a\rangle + \langle b| c_b E |b\rangle \quad (8)$$

$$= c_a E \langle b|a\rangle + c_b E \langle b|b\rangle \quad (9)$$

Nomenklatur der einzelnen Elemente:

$$\langle a| \hat{\mathcal{H}} |a\rangle = \langle b| \hat{\mathcal{H}} |b\rangle = \mathbf{H}_{\text{diag}} \quad ; \quad \langle a| \hat{\mathcal{H}} |b\rangle = \langle b| \hat{\mathcal{H}} |a\rangle = \mathbf{H}_{\text{off}} \quad (10)$$

$$\langle a|b\rangle = \langle b|b\rangle = 1 \quad ; \quad \langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle = S \quad (11)$$

Gln. 4-9 lassen sich übersichtlich umordnen:

$$c_a \mathbf{H}_{\text{diag}} + c_b \mathbf{H}_{\text{off}} = c_a E + c_b ES \quad (12)$$

$$c_a \mathbf{H}_{\text{off}} + c_b \mathbf{H}_{\text{diag}} = c_a ES + c_b E \quad (13)$$

Somit lässt sich die Matrixgleichung aufstellen:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}_{\text{diag}} & \mathbf{H}_{\text{off}} \\ \mathbf{H}_{\text{off}} & \mathbf{H}_{\text{diag}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = E \cdot \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} \quad (14)$$

Oder kompakter:

$$\mathbf{H}\vec{c} = E\mathbf{S}\vec{c} \quad (15)$$

b)

Da im Falle des H_2^+ -Molekülions die minimale Basis aus zwei 1s-Funktionen besteht, die jeweils um einen Atomkern zentriert sind, verhält sich das Überlappungsintegral exponentiell abfallend mit dem Atomabstand:

$$S = \langle a|b \rangle \propto e^{-r_{\text{AB}}} \quad (16)$$

Bei Annahme großer Separation der Atome verschwindet das Überlappungsintegral:

$$\lim_{r_{\text{AB}} \rightarrow \infty} S = 0 \quad (17)$$

c)/d)

$$\mathbf{H}\vec{c} = E\mathbf{S}\vec{c} \rightarrow (\mathbf{H} - E\mathbf{S})\vec{c} = \vec{0} \rightarrow |\mathbf{H} - E\mathbf{S}| \stackrel{!}{=} 0 \quad (18)$$

Ausschreiben der Determinante:

$$0 \stackrel{!}{=} \begin{vmatrix} \mathbf{H}_{\text{diag}} - E & \mathbf{H}_{\text{off}} - ES \\ \mathbf{H}_{\text{off}} - ES & \mathbf{H}_{\text{diag}} - E \end{vmatrix} = (\mathbf{H}_{\text{diag}} - E)^2 - (\mathbf{H}_{\text{off}} - ES)^2 \quad (19)$$

$$= \mathbf{H}_{\text{diag}}^2 - 2E\mathbf{H}_{\text{diag}} + E^2 - (\mathbf{H}_{\text{off}}^2 - 2ES\mathbf{H}_{\text{off}} + E^2S^2) \quad (20)$$

Löse für E , indem zunächst nach Potenzen von E sortiert wird:

$$0 \stackrel{!}{=} (1 - S^2) E^2 + 2(\mathbf{H}_{\text{off}}S - \mathbf{H}_{\text{diag}}) E + \mathbf{H}_{\text{diag}}^2 - \mathbf{H}_{\text{off}}^2 \quad (21)$$

Verwende:

$$ax^2 + 2bx + c = 0 \rightarrow x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - ac}}{a} \quad (22)$$

Die Eigenwerte lauten also:

$$E_{1,2} = \frac{\mathbf{H}_{\text{diag}} - \mathbf{H}_{\text{off}}S \pm \sqrt{(\mathbf{H}_{\text{off}}S - \mathbf{H}_{\text{diag}})^2 - (1 - S^2)(\mathbf{H}_{\text{diag}}^2 - \mathbf{H}_{\text{off}}^2)}}{1 - S^2} \quad (23)$$

Umsortieren des Radikanden ergibt:

$$E_+ = \frac{\mathbf{H}_{\text{diag}} - \mathbf{H}_{\text{off}}S + \mathbf{H}_{\text{off}} - \mathbf{H}_{\text{diag}}S}{1 - S^2} = \frac{\mathbf{H}_{\text{diag}}(1 - S) + \mathbf{H}_{\text{off}}(1 - S)}{(1 - S)(1 + S)} = \frac{\mathbf{H}_{\text{diag}} + \mathbf{H}_{\text{off}}}{1 + S} \quad (24)$$

$$E_- = \frac{\mathbf{H}_{\text{diag}} - \mathbf{H}_{\text{off}}S - \mathbf{H}_{\text{off}} + \mathbf{H}_{\text{diag}}S}{1 - S^2} = \frac{\mathbf{H}_{\text{diag}}(1 + S) + \mathbf{H}_{\text{off}}(1 + S)}{(1 - S)(1 + S)} = \frac{\mathbf{H}_{\text{diag}} - \mathbf{H}_{\text{off}}}{1 - S} \quad (25)$$

Nun folgt die Berechnung der Eigenvektoren durch Einsetzen der Eigenwerte E_+ und E_- in die Säkulargleichung, zunächst für E_+ :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}_{\text{diag}} - \frac{\mathbf{H}_{\text{diag}} + \mathbf{H}_{\text{off}}}{1 + S} & \mathbf{H}_{\text{off}} - \frac{S(\mathbf{H}_{\text{diag}} + \mathbf{H}_{\text{off}})}{1 + S} \\ \mathbf{H}_{\text{off}} - \frac{S(\mathbf{H}_{\text{diag}} + \mathbf{H}_{\text{off}})}{1 + S} & \mathbf{H}_{\text{diag}} - \frac{\mathbf{H}_{\text{diag}} + \mathbf{H}_{\text{off}}}{1 + S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (26)$$

Vereinfachen der beiden sich unterscheidenden Matrixeinträge liefert:

$$H_{11} = H_{22} = \frac{\mathbf{H}_{\text{diag}}(1 + S) - \mathbf{H}_{\text{diag}} + \mathbf{H}_{\text{off}}}{1 + S} = \frac{S\mathbf{H}_{\text{diag}} - \mathbf{H}_{\text{off}}}{1 + S} := A \quad (27)$$

$$H_{12} = H_{21} = \frac{\mathbf{H}_{\text{off}}(1 + S) - S\mathbf{H}_{\text{diag}} - S\mathbf{H}_{\text{off}}}{1 + S} = \frac{\mathbf{H}_{\text{off}} - S\mathbf{H}_{\text{diag}}}{1 + S} := -A \quad (28)$$

Umschreiben der Matrixgleichung:

$$\begin{pmatrix} A & -A \\ -A & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (29)$$

$$\Rightarrow Ac_a - Ac_b = 0 \quad \rightarrow \quad c_a - c_b = 0 \quad \Rightarrow \quad c_a = c_b := c_+ \quad (30)$$

Für die Wellenfunktion ergibt sich hieraus:

$$|\Psi_+\rangle = c_+ |a\rangle + c_+ |b\rangle \quad (31)$$

Aus der Normierungsbedingung lässt sich der Ausdruck für den Koeffizienten c_+ bestimmen:

$$\langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle \stackrel{!}{=} 1 = |c_+|^2 (\langle a|a\rangle + \langle b|b\rangle + \langle a|b\rangle + \langle b|a\rangle) \quad (32)$$

$$= |c_+|^2 (2 + 2S) \quad (33)$$

$$= 2|c_+|^2 (1 + S) \quad (34)$$

$$\Rightarrow c_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} \quad (35)$$

Die gleiche Prozedur (Gleichungen 26-35) führt für den Koeffizienten c_- zu dem Ausdruck:

$$c_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \quad (36)$$

Teil c):

Unter der Annahme $S = 0$ ergibt sich:

$$E_+ = E_+ = \mathbf{H}_{\text{diag}} + \mathbf{H}_{\text{off}} \quad ; \quad c_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (37)$$

$$E_- = E_- = \mathbf{H}_{\text{diag}} - \mathbf{H}_{\text{off}} \quad ; \quad c_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (38)$$

e)

Zunächst werden die Matrixelemente ausformuliert:

$$\mathbf{H}_{\text{diag}} = \langle a | \hat{\mathcal{H}} | a \rangle = \langle a | \hat{\mathcal{T}}_e + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{eA}} - \frac{1}{r_{eB}} + \frac{1}{r_{AB}} \right) | a \rangle \quad (39)$$

$$= \underbrace{\langle a | \hat{\mathcal{T}}_e - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{eA}} | a \rangle}_{E_{1s}\langle a|a \rangle} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle a | \frac{1}{r_{eB}} | a \rangle}_j + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \langle a | a \rangle}_{V_{AB}\langle a|a \rangle} \quad (40)$$

Beachte, dass der Operator $1/r_{AB}$ im letzten Summanden keinen Einfluss auf die elektronischen Basisfunktionen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ hat und daher vor das Integral geschrieben werden kann.

$$\mathbf{H}_{\text{off}} = \langle a | \hat{\mathcal{H}} | b \rangle = \langle a | \hat{\mathcal{T}}_e + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{eA}} - \frac{1}{r_{eB}} + \frac{1}{r_{AB}} \right) | b \rangle \quad (41)$$

$$= \underbrace{\langle a | \hat{\mathcal{T}}_e - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{eA}} | b \rangle}_{E_{1s}S} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle a | \frac{1}{r_{eB}} | b \rangle}_k + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \langle a | b \rangle}_{V_{AB}S} \quad (42)$$

Hierbei wurde unter anderem verwendet, dass:

$$\langle a | \hat{\mathcal{T}}_e + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{eA}} \right) | b \rangle = \langle a | E_{1s} | b \rangle = E_{1s} \langle a | b \rangle \quad (43)$$

Die Ausdrücke aus Gleichung 40 und 42 können nun verwendet werden, um die Eigenwerte E_+ und E_- umzuschreiben:

$$E_+ = \frac{\mathbf{H}_{\text{diag}} + \mathbf{H}_{\text{off}}}{1 + S} = \frac{E_{1s} - j + V_{AB} + SE_{1s} - k + SV_{AB}}{1 + S} = \frac{(1 + S)(E_{1s} + V_{AB}) - j - k}{1 + S} \quad (44)$$

$$= E_{1s} + V_{AB} - \frac{j + k}{1 + S} \quad (45)$$

$$E_- = \frac{\mathbf{H}_{\text{diag}} - \mathbf{H}_{\text{off}}}{1 - S} = \frac{E_{1s} - j + V_{AB} - SE_{1s} + k - SV_{AB}}{1 - S} = \frac{(1 - S)(E_{1s} + V_{AB}) - j + k}{1 - S} \quad (46)$$

$$= E_{1s} + V_{AB} - \frac{j - k}{1 - S} \quad (47)$$