

Chemische Bindung: H_2^+

(in Born-Oppenheimer-Näherung)



$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad (\text{LCAO-MO})$$

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2}_{\hat{T}} - \underbrace{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}}_{\hat{V}} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$$

Integrale:

$$\langle \varphi_1 | h_1 | \varphi_1 \rangle = E_1 \quad \text{isoliertes Atom 1}$$

$$\langle \varphi_2 | h_2 | \varphi_2 \rangle = E_2 \quad \text{isoliertes Atom 2}$$

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1 \quad \text{Normierung}$$

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = S \quad \text{Überlappung}$$

$$- \langle \varphi_1 | \frac{1}{r_2} | \varphi_1 \rangle = C$$

$$- \langle \varphi_1 | \frac{1}{r_2} | \varphi_2 \rangle = D$$

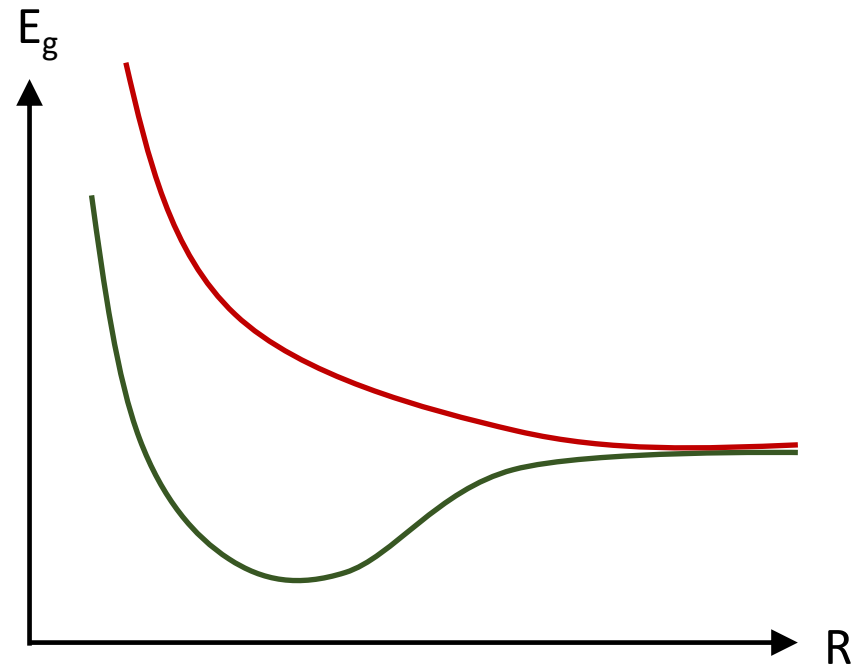
Eigenwertproblem:

$$\begin{pmatrix} E_1 + C - \lambda & S - \lambda S \\ S - \lambda S & E_2 + C - \lambda \end{pmatrix} \vec{c} = \vec{0}$$

$$E_s = E_1 + \frac{C + D}{1 + S} + \frac{1}{R}$$

Koeffizienten: **bindend** $c_1 = c_2$

antibindend $c_1 = -c_2$



Mehrelektronensysteme

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_{i,j} \frac{z_j}{r_{ij}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

Vernachlässigung des letzten Terms (e-e-Wechselwirkung)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_{i,j} \frac{z_j}{r_{ij}} = \sum_i \hat{h}_i$$

Der Lösungsansatz

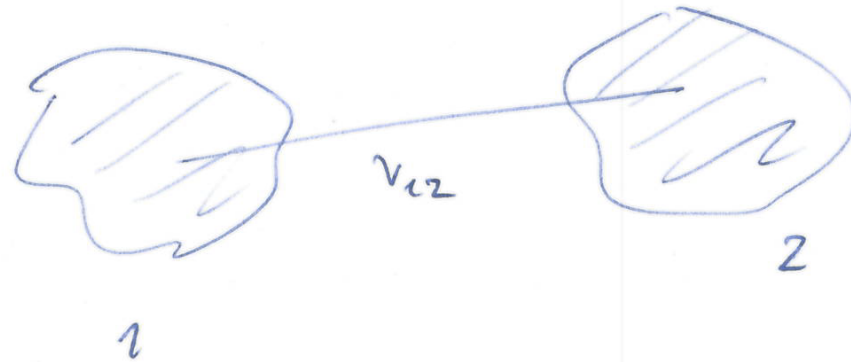
$$\psi_{\text{el}}(r_1, \dots, r_n) = \prod_{i=1}^n \psi_i(r_i)$$

führt zu separierten Eielektronengleichungen

$$\hat{h}_i(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i)$$

Mit Wechselwirkung – Kopplung durch Terme vom Typ

$$\int_{\mathcal{S}_1} |\psi_i(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} \int_{\mathcal{S}_2} |\psi_k(r_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$



Molekularfeld-(mean field)-Näherung:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_1 \mathcal{L}_2 &= \mathcal{L}_1 \langle \mathcal{L}_2 \rangle + \mathcal{L}_2 \langle \mathcal{L}_1 \rangle \\ &\quad - \langle \mathcal{L}_1 \rangle \langle \mathcal{L}_2 \rangle + (\mathcal{L}_1 - \langle \mathcal{L}_1 \rangle)(\mathcal{L}_2 - \langle \mathcal{L}_2 \rangle) \\ &\stackrel{\text{MF}}{\sim} \mathcal{L}_1 \langle \mathcal{L}_2 \rangle + \mathcal{L}_2 \langle \mathcal{L}_1 \rangle - \langle \mathcal{L}_1 \rangle \langle \mathcal{L}_2 \rangle \end{aligned}$$

Alle Terme – welches Orbitalprodukt macht die Energie minimal (HARTREE-Verfahren) ?

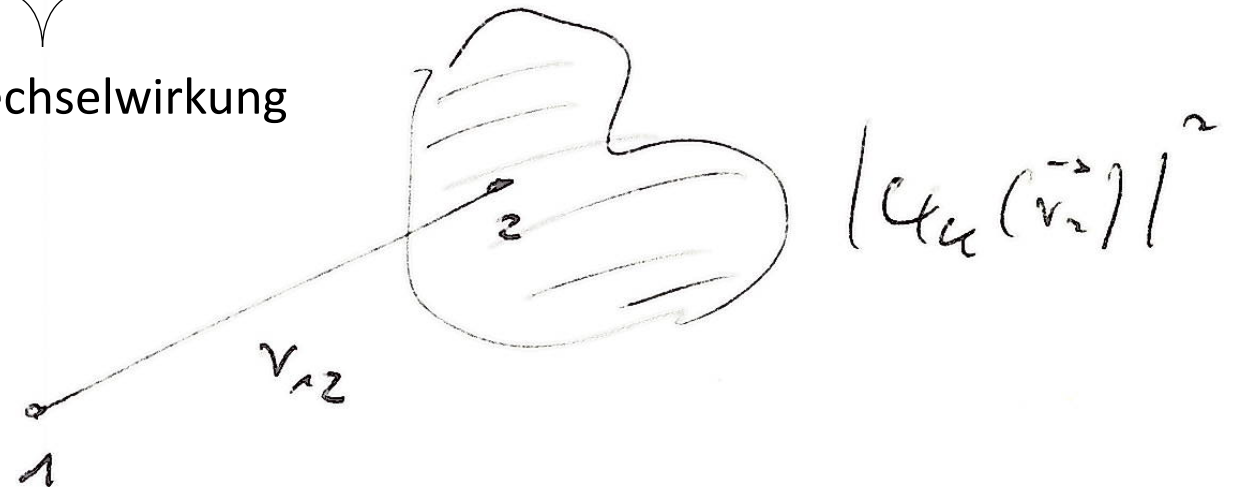
$$\hat{h}_{\text{eff},i} \psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_i)$$

mit:

$$\hat{h}_{\text{eff},i}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_j \frac{Z_j}{r_{ij}} + \underbrace{\sum_{k \neq i} \int \frac{|\psi_k(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2}_{\text{e-e-Wechselwirkung}}$$

Gesamtenergie:

$$E \approx \sum_{i=1}^N \epsilon_i$$



Symmetrien von Dichten und Wellenfunktionen bei Vertauschung

$$|\psi(1,2)|^2 = |\psi(2,1)|^2$$

kann auf zwei Arten erfüllt werden:

$$\psi(1,2) = + \psi(2,1) \quad \text{für Bosonen, symmetrische WF}$$

$$\psi(1,2) = - \psi(2,1) \quad \text{für Fermionen, antisymmetrische WF}$$

Der Hartree-Produktansatz ist nicht antisymmetrisch !

$$\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) = \psi_1(1) \psi_2(2) \neq - \psi_1(2) \psi_2(1)$$

Ein antisymmetrisches Produkt funktioniert:

$$\psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_1(2) \psi_2(1) = \psi_1(2) \psi_2(1) - \psi_1(1) \psi_2(2)$$

Die Antisymmetrie kann über den elektronischen oder den Spinanteil der WF realisiert werden (Singulett, Triplett)

n Teilchen - Slaterdeterminante

$$\psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix}$$

Integrale und Wechselwirkungen:

Normierung: $\int \psi^* \psi \, d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = 1$

Einelektronenintegrale: $\int \psi^* \hat{A} \psi \, d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \sum_{i=1}^n \int \psi_i^* \hat{a}_i \psi_i \, d\vec{r}_i$

falls $\hat{A} = \sum_i \hat{a}_i$

e-e-Wechselwirkung für geschlossene Schalen: $\hat{G}(1, 2, \dots, n) = \sum_{i < j} g_{ij}$ mit $g_{12} = \frac{1}{r_{12}}$

$$\int \psi^* \hat{G} \psi \, d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \sum_{i < j} \left\{ \int \psi_i(1) \psi_j(2) g(1,2) \psi_i(1) \psi_j(2) \, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{Coulomb} \right. \\ \left. - \int \psi_i(1) \psi_j(2) g(1,2) \psi_i(2) \psi_j(1) \, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\} \quad \text{Austausch}$$

Eliminierung des Spins:

$$\psi_i = \tilde{\psi}_i S_i^z$$

$$\int \alpha_i(1) \alpha_i(2) d\mathbf{s} = 1$$

$$\int \alpha_i(1) \beta_i(2) d\mathbf{s} = 0$$

Schreibweisen der Integrale (bra-ket und Mulliken)

$$\int \psi_i(1) \psi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$= \langle \psi_i(1) \psi_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(1) \psi_j(2) \rangle = \underbrace{(ii)}_1 \underbrace{(jj)}_2$$

$$\int \psi_i(1) \psi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$= \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(1) \psi_i(2) \rangle = \underbrace{(ji)}_1 \underbrace{(ij)}_2$$

Das HARTREE-FOCK-Verfahren mit eliminiertem Spin

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} h_{ii}^* + \sum_{i,j=1}^n [2 C_{ii}(jj) - C_{ij}(ii)]$$

... Variation ... $\hat{h}_{\text{eff}}(\vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i(\vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_1)$

$$\hat{h}_{\text{eff}}(\vec{r}_1) = \hat{h}(\vec{r}_1) + \sum_{k=1}^{n/2} \left\{ 2 \hat{J}_k(\vec{r}_1) - \hat{K}_k(\vec{r}_1) \right\}$$

mit dem Coulomb-Operator $\sum_k \hat{J}_k(\vec{r}_1) = \sum_k \int \frac{|\varphi_k(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2$

und dem Matrixelement des Austauschoperators $\int \varphi_i \hat{K}_k \varphi_i d\vec{r}_1 = \int \varphi_i^*(1) \varphi_k^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(1) \varphi_i(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$

- Die Einteilchenenergien ϵ_i entsprechen MOs (Koopmans Theorem, PES)
- Die Summe der Energien ist nicht gleich der Gesamtenergie
- Jedes Elektron erfährt das gemittelte Coulomb- und Austausch-Feld aller anderen
- Lösung: Self-consistent-field-Verfahren (LCAO-MO HF-SCF, Roothaan-Hall-Gleichungen)

