Theorie

Gemäß der Variationsrechnung ist die beste Näherung für die wahre Energie definiert als: $W_i = \frac{\langle \varphi_i \mid H \mid \varphi_i \rangle}{\langle \varphi_i \mid \varphi_i \rangle}$, wobei φ_i eine Testfunktion der Form $\varphi_i = \sum_{k=1}^{n} c_{ik} f_{ik}$ ist.

Der Einfachheit halber führt man folgende Abkürzungen ein:

$\langle f_k \mid H \mid f_k \rangle = H_{kk}$

$\langle f_k \mid H \mid f_l \rangle = H_{kl} = H_{lk}$

$\langle f_k \mid f_k \rangle = 1$

$\langle f_k \mid f_l \rangle = S_{lk}$

Da man das Minimum von W sucht ($E_{wahr} \leq W$) stellt man $\frac{\partial W}{\partial c_{ik}} = 0$ auf.

Daraus ergeben sich die sogenannten Säkulargleichungen:

$\sum_{k=1}^{n} c_k (H_{jk} - WS_{jk}) = 0$ und zwar für jedes j eine (d.h. j=1,2,3...n).

Um diese zu lösen, stellt man die sogenannte Säkulardeterminante auf:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - WS_{11} & H_{12} - WS_{12} & \ldots & H_{1n} - WS_{1n} \\ H_{21} - WS_{21} & \ldots & \ldots & H_{2n} - WS_{2n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ H_{n1} - WS_{n1} & \ldots & \ldots & H_{nn} - WS_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Aus der Lösung dieser Determinante lässt sich dann W berechnen. Da die analytische Lösung aber ab H_2^+ praktisch unmöglich ist, bedient man sich einer Vereinfachung, die man HMO-Näherung nennt. Hierbei gilt:

$$S_{jk} = \int \varphi\varphi = \begin{matrix} 0, j \neq k \\ 1, j = k \end{matrix}$$

$$H_{jk} = \int \varphi H \varphi = \begin{matrix} \beta, benachbart: j \neq k \\ 0, nicht \text{ benachbart} \\ \alpha, j = k \end{matrix}$$

daraus ergibt sich zum Beispiel für ein lineares Molekül:

Praxis

Man soll mittels der HMO-Näherung die Energie und die Wellenfunktionen für das lineare Molekül E_4 berechnen.

E-E-E-E

Man kann normalerweise gleich mit der Determinante loslegen.

$$\begin{vmatrix} \alpha-W & \beta & \dots & 0 \\ \beta & \alpha-W & \beta & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \beta & \alpha-W \end{vmatrix} = 0$$

Diese Determinante lässt sich nun bereits mit dem LaPlace'schem Entwicklungssatz lösen.

Aus den Lösungen für W ergeben sich die Energieniveaus, jeweils in Abhängigkeit von α und β.
Um die Koeffizienten c_{jk} zu bestimmen muss noch das folgende Gleichungssystem gelöst werden (bezogen af die obige Determinante):

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & .. & .0 \\ 1 & -x & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 1 & -x \end{vmatrix} \begin{pmatrix} c_{j1} \\ c_{j2} \\ \dots \\ c_{jn} \end{pmatrix} = 0 \text{ mit}$$

$$\left(-x = \frac{\alpha-W}{\beta} \right)$$

Aus diesem Gleichungssystem können nun für jedes j (j=1,2...n) die Koeffizienten c_{jk} berechnet werden.
Diese müssen anschließend noch normiert werden, und zwar so, dass gilt:

$\sum_{k=1}^{n} c_{jk}{}^2 = 1$. Mit diesen Koeffizienten kann man nun die Gleichung für φ_j aufstellen.

$$\begin{vmatrix} \alpha-W & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-W & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-W & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-W \end{vmatrix} = 0$$

Entwickelt man nun nach der ersten Zeile, so ergibt sich:

$$(\alpha-W)\left[(\alpha-W)^3 - 2(\alpha-W)\beta^2\right] - \beta\left[(\alpha-W)^2\beta - \beta^3\right] = 0$$

$$x := (\alpha-W)^2 \rightarrow x^2 - 3\beta^2 x + \beta^4 = 0$$

$$\rightarrow x_{1,2} = \frac{3\beta^2 \pm \sqrt{9\beta^4 - 4\beta^4}}{2}$$

$$\rightarrow \alpha - W = \pm\beta\sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}}$$

$$\rightarrow W_{1,4} = \alpha \pm 1{,}62\beta$$

$$\rightarrow W_{2,3} = \alpha \pm 0{,}618\beta$$

die Koeffizienten für W_1 betragen dann:

$$-1{,}62c_1 + c_2 = 0$$

$$c_1 - 1{,}62c_2 + c_3 = 0$$

$$c_2 - 1{,}62c_3 + c_4 = 0$$

$$c_3 + c_4 = 0$$

$$\rightarrow c_1 = c_4 := 1$$

$$\rightarrow c_2 = c_3 = 1{,}62c_1 = 1{,}62$$

Diese müssen noch normiert werden, man setzt hierzu noch einen Konstanten Faktor ein z.B. c_2=1,62x

$$2x^2 + 2x^2 1{,}62^2 = 1 \rightarrow x = 0{,}371$$

$$\rightarrow c_1 = c_4 = 0{,}371 \rightarrow c_2 = c_3 = 0{,}602$$

Führt man die analoge Rechnung für W_2,W_3 und W_4 durch, erhält man die vier Funktionen φ_j.

$$\varphi_1 = 0{,}371 f_1 + 0{,}602 f_2 + 0{,}602 f_3 + 0{,}371 f_4$$

$$\varphi_4 = 0{,}371 f_1 - 0{,}602 f_2 + 0{,}602 f_3 - 0{,}371 f_4$$

$$\varphi_2 = 0{,}602 f_1 + 0{,}371 f_2 - 0{,}371 f_3 - 0{,}602 f_4$$

$$\varphi_3 = 0{,}602 f_1 - 0{,}372 f_2 - 0{,}372 f_3 + 0{,}602 f_4$$