4) Molekülorbitale und LCAO-Ansatz

Basisentwicklung: $\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{i}} a_i \phi_{\mathbf{i}}(\mathbf{r})$ (vollständiger Satz)

mit: $a_i = \langle \phi_{\mathbf{i}} | \psi \rangle$; $\langle \phi_{\mathbf{i}} | \phi_{\mathbf{j}} \rangle = S_{ij}$ $(= \delta_{ij}$ bei vollst. ONS)

Bra-Ket-Notation: $\langle \phi | \psi \rangle = \int \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \mathbf{d}^3\mathbf{r}$

$|a_i|^2 =$ Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand $|\phi_{\mathbf{i}}\rangle$ bzw. $\phi_{\mathbf{i}}(\mathbf{r})$ vorzufinden (vollst. ONS)

LCAO-Ansatz (Linear combination of atomic orbitals): $\phi_{\mathbf{i}}(\mathbf{r}) =$ Atomorbital, $\psi(\mathbf{r}) =$ Molekülorbital:

Eigenwertproblem:

$$\mathbf{H} \sum_{\mathbf{j}} a_j \phi_{\mathbf{j}} = E \sum_{\mathbf{j}} a_j \phi_{\mathbf{j}}$$
$$\Rightarrow \sum_{\mathbf{j}} \langle \phi_{\mathbf{i}} | \mathbf{H} | \phi_{\mathbf{j}} \rangle a_j = E \sum_{\mathbf{j}} \langle \phi_{\mathbf{i}} | \phi_{\mathbf{j}} \rangle a_j$$
$$\Rightarrow \sum_{\mathbf{j}} \left(H_{ij} - ES_{ij} \right) a_j = 0$$
$$\Leftrightarrow \det\left(H_{ij} - ES_{ij} \right) = 0 \quad \left(a_j \neq 0 \right)$$

Liefert die Energie der stationären Zustände (z.B. MO-Energien)