

Experimentalphysik Modul PH-EP4 / PH-DP-EP4

Script für Vorlesung 08. Juni 2009

6 Moleküle

Nach der Beschreibung Ein- und Mehrelektronen-Atomen widmet sich dieses Kapitel den Molekülen, d.h. Verbindungen aus mehr als einem Atom. Dabei wird insbesondere darauf eingegangen, wie die energetische Beschreibung solch eines Systems aussieht, da neben der Elektronenverteilung hier auch die Kernbewegung berücksichtigt werden muss. Nur durch ein grundlegendes Verständnis der Molekülphysik ist es möglich chemische Reaktionen zu verstehen und Vorhersagen über mögliche Atombindungen zu machen. Zur Vereinfachung wird hier nur auf das Wasserstoff-Molekül eingegangen.

6.1 Das H_2^+ -Molekülion

- Das einfachste Molekül ist das H_2^+ -Molekülion, denn es besteht nur aus zwei Protonen und einem Elektron. Das Wechselwirkungspotenzial der drei Teilchen ist gegeben durch

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right). \quad (1)$$

r_A ist der Abstand von Kern A zum Elektron, r_B der Abstand von Kern B zum Elektron und R der Kernabstand.

- Sei S der Schwerpunkt der beiden Kernen und der Koordinatenursprung, so ergeben sich nach Abb. 6.1 folgende Abstandsrelationen:

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_A + \mathbf{r}_A = \mathbf{R}_B + \mathbf{r}_B \quad \Rightarrow \quad \mathbf{r} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_A + \mathbf{r}_B), \quad \mathbf{r}_A = \mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{R}, \quad \mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{R}. \quad (2)$$

- Die Schrödingergleichung für die beiden Kerne und das Elektron lautet damit

$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M}(\Delta_A(\mathbf{R}_A) + \Delta_B(\mathbf{R}_B))}_{E_{kin} \text{ von Kern A und B}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_e(\mathbf{r})}_{E_{kin} \text{ Elektron}} - E_{pot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) \quad (3)$$

6.1.1 Ansatz zur exakten Lösung für das starre Molekül

Die Schrödingergleichung ist für ein Molekül nicht mehr exakt lösbar, so dass Näherungsmethoden benutzt werden müssen.

- Annahme: Die beiden Kerne haben einen konstanten Abstand R , da ihre kinetische Energie viel kleiner ist als die des Elektrons (wegen $M/m_e \approx 1836$). Für festes R ergibt sich dann die Gesamtenergie des starren Moleküls als Summe aus kinetischer und potenzieller

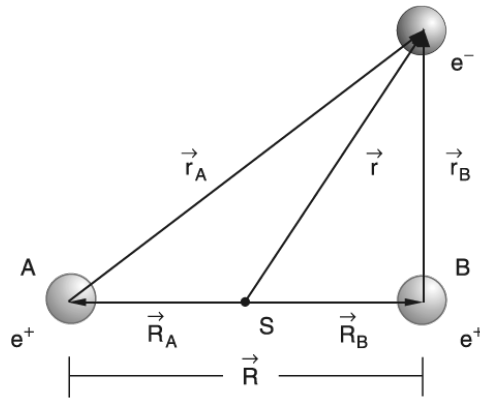


Abbildung 1: H_2^+ -Molekülion.

Energie des Elektrons und der Abstoßungsenergie der beiden positiv geladenen Kerne. Die Schrödingergleichung lautet dann

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_e(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, R) = E(R) \psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, R). \quad (4)$$

- Gleichung 4 kann exakt gelöst werden für elliptische Koordinaten, in denen die Brennpunkte in den Kernpositionen liegen (Abb. 2):

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad \varphi = \arctan \frac{y}{x}. \quad (5)$$

- Durch Separation ergibt sich die Wellenfunktion als Produkt dreier Funktionen der elliptischen Koordinaten

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R) = M(\mu) \cdot N(\nu) \cdot \phi(\varphi). \quad (6)$$

Die drei Funktionen M, N, ϕ können analytisch gelöst werden. Die entsprechenden Energien, bzw. Energieeigenwerte hängen wie beim Wasserstoffatom von der Hauptquantenzahl n ab, weiterhin aber auch von R .

- Je nach Kernabstand ergeben sich stabile (Minimum der Energiefunktion) oder instabile Molekülzustände (hier ist die Energiefunktion monoton fallend, es gibt kein Minimum). Die verschiedenen Energiekurven nennt man **Potenzialkurven**:

$$E(R) = \langle E_{kin}(e^-) \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} - \left\langle \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right\rangle \right). \quad (7)$$

$E(R)$ beinhaltet neben der potenziellen Energie auch die kinetische Energie des Elektrons und gibt damit das Potenzial an, in dem sich beim nicht starren Molekül die Kerne bewegen.

- Das nicht mehr kugelsymmetrische Potenzial für die Bewegung des Elektrons sorgt für eine Präzessionsbewegung des Elektrons um die Kernverbindungsachse. Somit ändert sich der Drehimpuls mit der Zeit und hängt vom Kernabstand R ab. Die z -Komponente hat den Erwartungswert

$$\langle l_z \rangle = m \cdot \hbar \quad (8)$$

mit $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Für ein gegebenes $E(R)$ ist $\langle l_z \rangle$ unabhängig von R , denn es gilt $\hat{l}_z = (\hbar/i) \partial / \partial \varphi$.

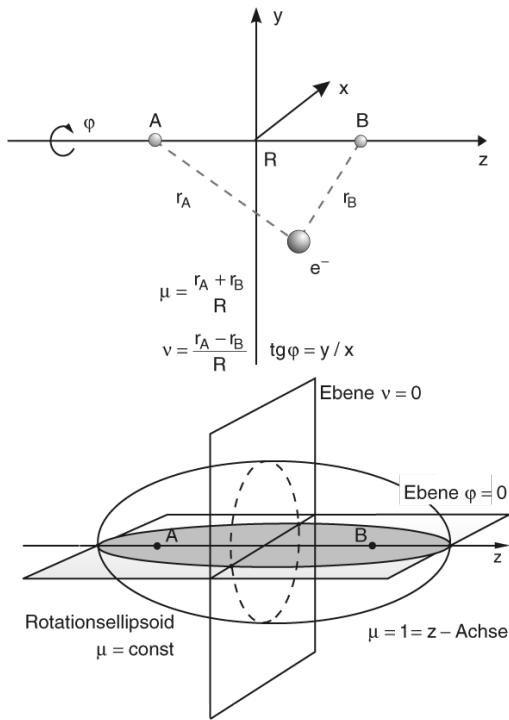


Abbildung 2: Elliptische Koordinaten zur exakten Berechnung des starren H_2^+ -Ions.

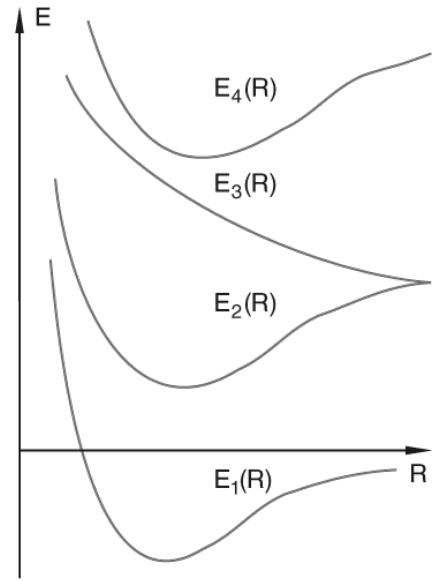


Abbildung 3: Schematische Darstellung von Potenzialkurven $E(R)$, die zu gebundenen und instabilen Molekülzuständen gehören.

- Die Molekülzustände werden durch die Quantenzahl $\lambda = |m|$ beschrieben, so dass gilt

$$|\langle l_z \rangle| = \lambda \cdot \hbar. \quad (9)$$

- die Elektronenbezeichnung ist wie folgt: $\lambda = 0$: σ -Elektronen, $\lambda = 1$: π -Elektronen, $\lambda = 2$: δ -Elektronen, $\lambda = 3$: φ -Elektronen.
- Für $\lambda < 0$ erzeugt die Elektronenbewegung ein Magnetfeld in z-Richtung, das wiederum zu einer Präzessionsbewegung des Elektronenspins s um die z-Achse führt. Hierbei hat nur die Projektion $m_s \cdot \hbar = \pm 1/2 \hbar$ definierte Werte (Abb. 6.1.1).

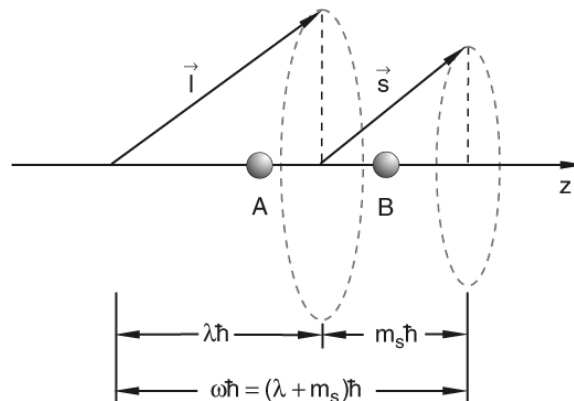


Abbildung 4: Die Projektion $l_z = \lambda \cdot \hbar$ und $s_z = m_s \cdot \hbar$ addieren sich zur Gesamtprojektion $\omega \hbar$.

- Für ein zweiatomiges Molekül ist der Zustand durch die Hauptquantenzahl n , der Drehimpulsprojektionsquantenzahl λ und der Spinprojektionsquantenzahl m_s bestimmt. Der Elektronenzustand ist demnach (n, λ, m_s) .
- Die räumliche Verteilung der Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_{n,\lambda}(r)|$ nennt man **Molekülorbital**. Jedes Orbital kann zweifach besetzt werden, wobei sich die Elektronen in ihrem Spin unterscheiden müssen. Im Gegensatz dazu wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons für nur ein Atom als **Atomorbital** bezeichnet.

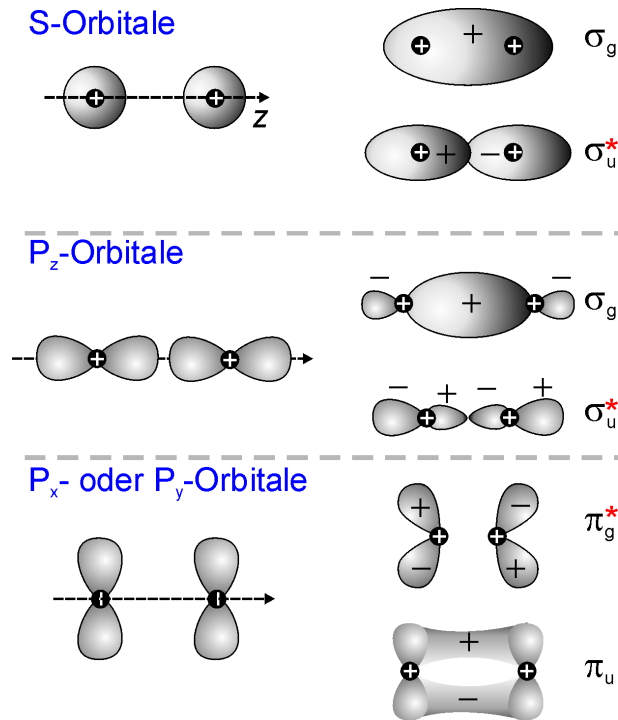


Abbildung 5: Atomorbitale des Elektrons (rechts), die sich zu Molekülorbitalen (links) binden. Die Vorzeichen deuten positive (+) und negative (-) Amplitude der Wellenfunktion an.

6.1.2 Molekülorbitale und die LCAO-Näherung

Für größere Moleküle können die Molekülorbitale (MO) nicht mehr exakt berechnet werden und man muss Näherungen einführen. Hierbei betrachtet man die Wellenfunktion des Moleküls als Linearkombination der atomaren Wellenfunktionen aller Atome, die das Molekül bilden (*LCAO = Linear Combination of Atomic Orbitals*). Die Koeffizienten dieser Linearkombination sind so zu wählen, dass die resultierende Energie minimiert wird. Das Verfahren soll am Beispiel des H_2^+ -Ions verdeutlicht werden.

- Betrachte das H_2^+ -Ion als Zusammensetzung aus einem H-Atom im $1s$ -Zustand und einem Proton. Die Wellenfunktion des Elektrons ist

$$\phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_A/a_0}, \quad (10)$$

wobei sich das Elektron bei beiden Kernen mit gleicher Wahrscheinlichkeit aufhalten kann.

- Die Molekülwellenfunktion ergibt sich dann als Linearkombination beider Aufenthaltsmöglichkeiten

$$\psi(\mathbf{r}, R) = c_1 \phi_A(\mathbf{r}_A) + c_2 \phi_B(\mathbf{r}_B). \quad (11)$$

Die Abstände ergeben sich gemäß Abb. 6.1.

- Die Wellenfunktion muss für jeden Kernabstand R normiert sein

$$\int |\psi|^2 d\tau = c_1^2 \int |\phi_A(\mathbf{r}_A)|^2 d^3r + c_2^2 \int |\phi_B(\mathbf{r}_B)|^2 d^3r + 2c_1^2 c_2^2 \underbrace{\operatorname{Re} \int \phi_A \phi_B d^3r}_{S_{AB}} \stackrel{!}{=} 1 \quad (12)$$

mit Integration über die Elektronenkoordinaten. Die Funktionen ϕ sind normiert, so dass die ersten beiden Integrale den Wert 1 haben und S_{AB} das sogenannte *Überlappintegral* ist, dessen Wert von R abhängt. Für die Koeffizienten gilt dann

$$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1^2 c_2^2 S_{AB} = 1. \quad (13)$$

Die Wellenfunktion muss symmetrisch oder antisymmetrisch bei Vertauschung der beiden Atomorbitale sein, so dass gilt

$$|c_1|^2 = |c_2|^2 = |c|^2 \quad \text{und} \quad c_1 = \pm c_2. \quad (14)$$

- Die normierten Molekülorbitale ergeben sich dann zu

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B), \quad (15)$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (\phi_A - \phi_B). \quad (16)$$

Der zugehörige Erwartungswert der Energie ist

$$\langle E \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (17)$$

für dessen Hamilton Operator die Relation $\hat{H}\psi = E\psi$ für das starre Molekül gilt.

- Einsetzen der Molekül-Wellenfunktion in den Erwartungswert ergibt die Energiefunktionen

$$E_s(R) = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}, \quad (18)$$

$$E_a(R) = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} \quad (19)$$

mit den vom Kernabstand R abhängenden Integralen

$$H_{AA} = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau_{el}, \quad (20)$$

$$H_{AB} = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau_{el}. \quad (21)$$

- Es ergibt sich beim Ausrechnen der Energiekurven, dass $E_s(R)$ ein Minimum besitzt, wohingegen $E_a(R)$ eine monoton fallende Funktion ist. Das Molekülorbital ψ_s ist daher ein bindender Zustand und ψ_a ein abstoßender Zustand.
- Beachte: Die LCAO-Näherung stimmt mit den experimentellen Ergebnissen der Bindungsenergien nicht gut überein. Beispiel: $E_s(R)$ geht gegen $E(0) = -3E_A$ für $R \rightarrow 0$ (keine Kernabstoßung). Für ein Kern der Ladung $+2e$ müsste jedoch gelten $E(0) = -4E_A$.

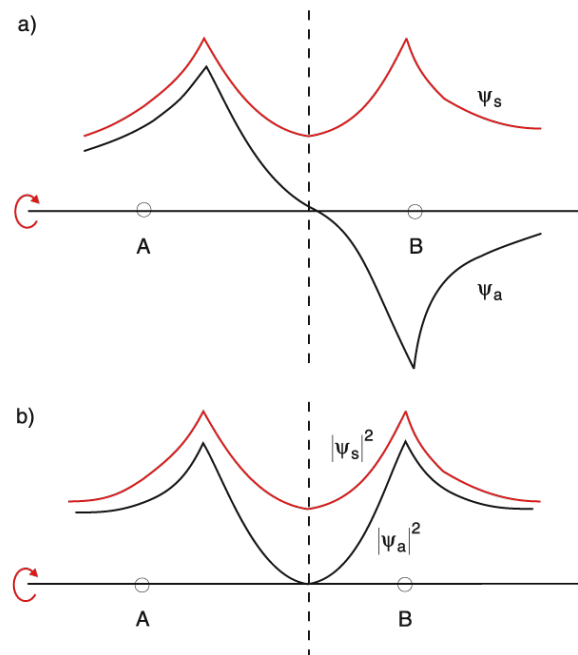


Abbildung 6: Schnitt durch die zylindersymmetrischen Funktionen (a) ψ_s und ψ_a ; (b) $|\psi_s|^2$ und $|\psi_a|^2$.

6.1.3 Verbesserungen des LCAO-Ansatzes

Die LCAO-Näherung wird verbessert, wenn man die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und beiden Protonen berücksichtigt. Dabei wird aus der bisher kugelsymmetrischen Ladungsverteilung eine Deformation in z -Richtung bewirkt.

- Ansatz: Betrachte modifizierte Wellenfunktion $\phi_A = C(1 + \lambda z) e^{-\eta(R)r_A/a_0}$. Die Parameter λ und η hängen vom Kernabstand ab und sind so zu wählen, dass die Energie minimal wird.
- Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen $|\phi_A(r_A)|^2$ und $|\phi_B(r_B)|^2$ des Elektrons hängen von R ab, so dass $\eta(R) > 1$ zu einer Kontraktion der Orbitale ϕ_A und ϕ_B führt, damit die potentielle Energie erniedrigt wird.
- Betrachte Beitrag zur Erniedrigung der kinetischen Energie: Durch Kontraktion der Atomorbitale ($\eta > 1$) steht dem Elektron in x - und y -Richtung weniger Raum zur Verfügung, so dass die kinetische Energie senkrecht zur Kernverbindungsachse steigt: $\langle E_{kin}^{\perp} \rangle = \frac{1}{2} m v_{\perp}^2$. Der Beitrag parallel zur z -Richtung sinkt: $\langle E_{kin}^z \rangle = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2}$.
- Für den Kernabstand $R = R_e$ bedeutet dies: Die Erniedrigung von $|E_{kin}^z|$ und der Energieaufwand von E_{pot} zur Orbitalkontraktion überkompensieren die Erhöhung von $|E_{kin}^{\perp}|$, so dass $R = R_e$ ein Energieminimum ist (siehe A.. 7).
- Für die gesamte Bindungsenergie E_B des H_2^+ -Ions muss zusätzlich die Abstoßungsenergie der Protonen berücksichtigt werden:

$$E_B = E_{el}(H_2^+) - E_{el}(H) + E_{pot}(p - p). \quad (22)$$

- Nach 7 ergibt sich demnach für die Bindungsenergie $E_B(H_2^+) = E(H, 1s) - E(H_2^+, 1\sigma_g)$. Diese Energie beträgt nur 1/5 der Bindungsenergie des Elektrons im H-Atom.

Berechnungsverfahren	$\frac{1}{2} m \bar{v}_\perp^2$	$\frac{1}{2} m \bar{v}_z^2$	$\bar{E}_{\text{kin}}^{\text{el}}$	\bar{E}_{pot}	E
LCAO $H_2^+ (R = R_e)$	0,60	0,18	0,78	-1,9	-1,12
LCAO mit $\eta = 1,25$	0,92	0,28	1,20	-2,4	-1,2
Exakte Berechnung	0,95	0,30	1,25	-2,5	-1,25
$H + H^+$ ($R = \infty$)	0,67	0,33	1,0	-2,0	-1,0

Abbildung 7: Mittlere kinetische und potenzielle Energie des Elektrons im H_2^+ in Einheiten der Ionisierungsenergie $E_B = 13,6 \text{ eV}$ des H-Atoms.

6.2 Das H_2 -Molekül

Bei der Berechnung der Molekülorbitale des H_2 -Moleküls muss analog zum He-Atom die Wechselwirkung zwischen den Elektronen berücksichtigt werden. Genau wie beim Helium ist eine exakte Lösung der Schrödingergleichung mit Hilfe des Separationsansatzes nicht möglich und man muss auf Näherungsmethoden zurückgreifen. Zwei Methoden sollen hier vorgestellt werden: die *Molekülorbitalnäherung* und die *Valenzbindungsmethode* von Heitler-London.

6.2.1 Molekülorbitalnäherung (MO-LCAO)

- Ansatz: Wähle symmetrische normierte Wellenfunktion für das Molekülorbital analog zum H_2^+ , da für großen Kernabstand das Molekül in zwei H-Atome im Zustand $1s$ dissoziiert:

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B). \quad (23)$$

- Annahme: Beide Elektronen des H_2 -Moleküls sind im Grundzustand. Die Zweielektronenwellenfunktion sei dann das Produkt der beiden Molekülorbitale und symmetrisch gegen Elektronenvertauschung: $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_s(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_s(\mathbf{r}_2)$.
- Wie bereits zuvor besprochen, muss die Gesamtwellenfunktion nach dem Pauliprinzip antisymmetrisch sein (Elektronen haben antiparallelen Spin):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_1, s_2) = \psi(\mathbf{r}_1) \cdot \psi(\mathbf{r}_2) \cdot [\chi^+(1)\chi^-(2) - \chi^+(2)\chi^-(1)]. \quad (24)$$

Benutze die Konvention $\chi^+ = \alpha$, $\chi^- = \beta$, wobei $\alpha(1)$ heißt $m_s(1) = +1/2$, $\beta(1)$ heißt $m_s(1) = -1/2$.

- Benutze Abkürzungen: $\phi_A(i) = a(i)$, $\phi_B(i) = b(i)$. So ergibt sich die Gesamtwellenfunktion zu

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2 + 2S_{AB}} \cdot [a(1) + b(1)] \cdot [a(2) + b(2)], \quad (25)$$

und in der Schreibweise der Slater-Determinante:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(2)\alpha(2) \\ \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (26)$$

Wellenfunktion ψ_s	E_B/eV	R_e/a_0
Einfache LCAO	1,76	2,5
LCAO mit optimalem $\eta(R)$, aber $\lambda = 0$	2,25	2,0
Berücksichtigung der Polarisierung ($\eta \neq 0$, $\lambda \neq 0$)	2,65	2,0
Exakte Rechnung	2,79	2,0

Abbildung 8: Vergleich von Bindungsenergien E_B und Gleichgewichtsabstand R_e/a_0 des H_2^+ für die einzelnen Näherungen.

- Die Gesamtenergie ergibt sich aus der Summe der Einzelenergien $E = \sum_i E_{kin}^i + E_{pot}$. Demnach ist der Hamilton-Operator des starren H_2 -Moleküls (siehe Abb. 6.2.1)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + -\frac{1}{R} \right). \quad (27)$$

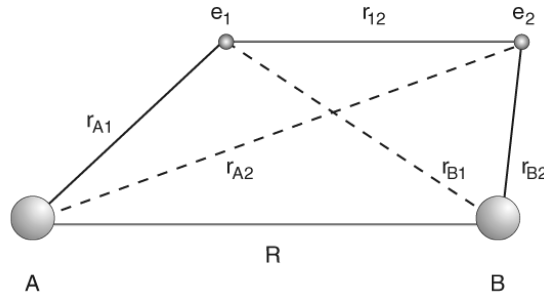


Abbildung 9: Das H_2 -Molekül.

- Spalte Hamilton-Operator auf in drei Anteile

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right), \quad (28)$$

wobei

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{Ai}} - \frac{1}{r_{Bi}} + \frac{1}{R} \right). \quad (29)$$

Der dritte Term von \hat{H} beschreibt die Elektronenabstoßung von der die Kernabstoßung abgezogen wird, da sie in den ersten beiden Termen schon doppelt berücksichtigt ist.

- **Zusammenfassung:** Die Grundzustandsenergie vom H_2 -Molekül setzt sich zusammen aus der doppelten Energie des H_2^+ -Ions plus der Elektronenabstoßung minus der Kernabstoßung. Die Energie wird minimal bei $R = R_e$; hier heben sich die beiden Anteile aus Term 3 fast weg, so dass die Bindungsenergie nur durch die doppelte Bindungsenergie des H_2^+ -Ions beschrieben wird, d.h. $E_B = -3,5 \text{ eV}$.

6.2.2 Heitler-London-Mäherung

Auch diese Näherungsmethode basiert auf dem Molekülorbitalmodell. Im Gegensatz zum MO-LCAO Modell, in dem man zunächst einen Ansatz für *ein* Elektron wählt, das sich in beiden Orbitalen aufhalten kann, werden hier gleich beide Elektronen betrachtet. Durch Produktansatz der Atomorbitale und der Anwendung des Paulipronzips gelangt man zur Gesamtwellenfunktion.

- Ansatz: Im tiefsten Molekülorbital können sich zwei Elektronen mit antiparallelem Spin aufhalten. Die Wellenfunktion hierzu lautet

$$\Psi_1 = c_1 \cdot \phi_A(1) \cdot \phi_B(2) \quad (30)$$

und gibt die Wahrscheinlichkeitsamplitude an Elektron 1 am Ort A und Elektron 2 am Ort B zu finden.

- Nach dem Pauliprinzip ist der räumliche Anteil der Wellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch im Bezug auf die Vertauschung der Elektronen. Für die normierte Wellenfunktion als Linearkombination der einzelnen Wellenfunktionen gilt somit für $c = c_1 = \pm c_2$:

$$\Psi_{s,a} = \Psi_1 \pm \Psi_2 = c(\phi_A(1) \cdot \phi_B(2) \pm \phi_A(2)\phi_B(1)). \quad (31)$$

Analog zur Berechnung der LCAO-Orbitale ergibt sich hier für den Koeffizienten $c = [2 \cdot (1 \pm S^2)]^{-1/2}$.

- Mit den Abkürzungen $\phi_A(i) = a(i)$ und $\phi_B(i) = b(i)$ ergibt sich für die Heitler-London Wellenfunktion

$$\Psi_{s,a} = \frac{1}{\sqrt{2(2 \pm S_{AB}^2)}} [a(1) \cdot b(2) \pm a(2) \cdot b(1)]. \quad (32)$$

6.2.3 Vergleich beider Näherungen

Abb. 6.2.3 zeigt, dass die Heitler-London-Näherung besser ist als die Molekülorbital-Näherung. Dennoch wird die Bindungsenergie für $R = R_e$ immer noch unterschätzt mit $\Delta E(R = R_e) = -3,14 \text{ eV}$ (experimentell findet man $E_{exp}(R = R_e) = -4,7 \text{ eV}$).

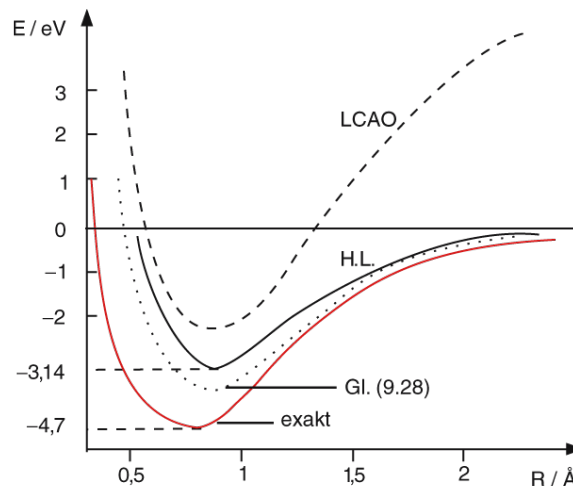


Abbildung 10: Potenzialkurven $E(R)$ des H_2 -Grundzustandes für verschiedene Näherungen.

- Problem: HL-Ansatz führt zu korrelierter Elektronenbewegung, d.h. Elektronen können nicht gleichzeitig am selben Proton sitzen. Die kinetische (Nullpunkts-) Energie kann nicht optimal minimiert werden.

6.2.4 Verbesserungen der Näherung

- Multipliziere zunächst die Wellenfunktion Glg. 25 aus:

$$\Psi_s^{MO}(1, 2) = \frac{1}{2 + 2S_{AB}} [a(1)a(2) + b(1)b(2) + a(1)b(2) + a(2)b(1)]. \quad (33)$$

Wähle λ so, dass $0 < \lambda < 1$. Dann ist die Wellenfunktion mit der Normierungskonstante c_3

$$\Psi(r_1, r_2) = c_3 \{a(1)b(2) + a(2)b(1) + \lambda[a(1)a(2) + b(1)b(2)]\}. \quad (34)$$

λ kann nun so gewählt werden, dass man eine Bindungsenergie von $\Delta E(R_e) = -4,02 \text{ eV}$ erhält.

- Weitere Verbesserungen: Orbitale verformen sich, wenn H-Atome sich zu sehr annähern. Wähle dazu Linearkombination für das Molekülorbital aus N atomaren Orbitalen:

$$\psi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i. \quad (35)$$

Als Molekülorbital kann man nun den MO-LCAO Ansatz wählen, d.h. den Produktansatz $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(1) \cdot \psi(2)$, oder den Heitler-London Ansatz $\Psi(1, 2) = \sum_{i,k} c_i \cdot \phi_i(1) \cdot \phi_k(2)$.

- Für beide Ansätze ist der Koeffizient so zu wählen, dass die Energie minimal wird für jeden Kernabstand R . Benutze dafür Variationsrechnung

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \left[\int \Psi^* \hat{H} \Psi \, d\tau \right] = 0. \quad (36)$$

Als Lösung ergibt sich eine Bindungsenergie von $E_B(H_2) = -4,69 \text{ eV}$, was sehr nahe am experimentellen Wert ist.