

PC II

Fr. 18.1.2019

Zusammenfassung:  $H_2^+ \rightarrow$  Molekülorbitale

• LCAO - Näherung:  $\psi = c_A \psi_A \pm c_B \psi_B$   
 ↳ Grundzustand:  $H_2^+$   $\psi_0 = \frac{\psi_A(r_1) + \psi_B(r_2)}{[2(1+S_{AB})]^{1/2}}$

1. angeregter Zustand:  $H_2^+$   $\psi_1 = \frac{\psi_A(r_1) - \psi_B(r_2)}{[2(1-S_{AB})]^{1/2}}$

Berechnung  $E(R)$ Variationsmethode  $\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau$ exakte WF  $\rightarrow$  exakte EnergienLCAO  $\rightarrow$  höhere Energien

$$E_0(R) = \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau$$

$$= \frac{\int (\psi_A + \psi_B)^* \hat{H} (\psi_A + \psi_B) d\tau}{2(1+S_{AB})} \quad \leftarrow \text{Einsetzen der WF}$$

$$E_0(R) = \frac{\int \psi_A^* \hat{H} \psi_A d\tau + \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau + \int \psi_B^* \hat{H} \psi_A d\tau + \int \psi_B^* \hat{H} \psi_B d\tau}{2(1+S_{AB})}$$

$$H_{ij} \equiv \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau$$

$$E_0(R) = \frac{H_{AA} + H_{AB} + H_{BA} + H_{BB}}{2(1+S_{AB})} = \frac{2H_{AA} + 2H_{AB}}{2(1+S_{AB})} = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S_{AB}}$$

$\swarrow$  Zwe. gleiche ME eingesetzt

↳ Auswertung der Integrale

$$H_{AA} = \int \psi_A^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right) \psi_A d\tau = \int \psi_A^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} \right) \psi_A d\tau + \frac{e^2}{R} \int \psi_A^* \psi_A d\tau - \int \frac{e^2}{r_B} \psi_A^* \psi_A d\tau$$

$$= E_H(r_A) + \frac{e^2}{R} + \frac{J}{2}$$

Wiederholung:  $H_2^+ \rightarrow$  Molekülorbitale

• LCAO - Näherung:  $\psi = c_A \psi_A \pm c_B \psi_B$

↳ Grundzustand:  $H_2^+ : \psi_0 = \frac{\psi_A(1s) + \psi_B(1s)}{[2(1+S_{AB})]^{1/2}}$

1. angeregter Zustand:  $H_2^+ : \psi_1 = \frac{\psi_A(1s) - \psi_B(1s)}{[2(1-S_{AB})]^{1/2}}$

### Berechnung $E(R)$

Variationsmethode  $\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau$

exakte WF  $\rightarrow$  exakte Energien

LCAO  $\rightarrow$  höhere Energien

$$E_0(R) = \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau$$

$$= \int (\psi_A + \psi_B)^* \hat{H} (\psi_A + \psi_B) d\tau / 2(1+S_{AB}) \quad \leftarrow \text{Einsetzen der WF}$$

$$E_0(R) = \frac{\int \psi_A^* \hat{H} \psi_A d\tau + \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau + \int \psi_B^* \hat{H} \psi_A d\tau + \int \psi_B^* \hat{H} \psi_B d\tau}{2(1+S_{AB})}$$

$$H_{ij} \equiv \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau$$

$$E_0(R) = \frac{H_{AA} + H_{AB} + H_{BA} + H_{BB}}{2(1+S_{AB})} \approx \frac{2H_{AA} + 2H_{AB}}{2(1+S_{AB})} = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S_{AB}}$$

↳ Auswertung der Integrale

$$H_{AA} = \int \psi_A^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right) \psi_A d\tau = \int \psi_A^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} \right) \psi_A d\tau$$

$$+ \frac{e^2}{R} \int \psi_A^* \psi_A d\tau$$

$$- \int \frac{e^2}{r_B} \psi_A^* \psi_A d\tau$$

$$= E_H(1s) + \frac{e^2}{R} + \frac{1}{2}$$

$$= E_H(1s) + \frac{e^2}{R} + \int \quad ; \quad \boxed{\int \frac{e^2}{r_B} \psi_A^* \psi_A d\tau} \text{ Coulomb-Integral}$$

$$H_{AB} = \int \psi_A^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right) \psi_B d\tau = \int \psi_A^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_B} \right) \psi_B d\tau + \frac{e^2}{R} \int \psi_A^* \psi_B d\tau - \int \frac{e^2}{r_A} \psi_A^* \psi_B d\tau$$

$$= E_H(1s) S_{AB} + \frac{e^2}{R} S_{AB} + K$$

$$\boxed{K \equiv - \int \frac{e^2}{r_A} \psi_A^* \psi_B d\tau} \text{ Austausch-Integral (Resonanzintegral)}$$

Grundzustand

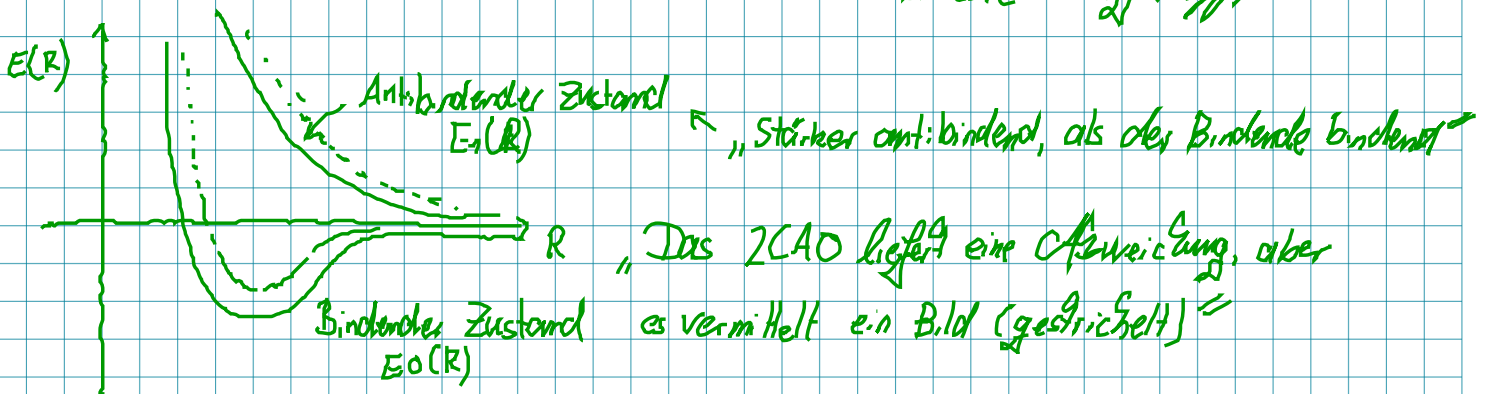
$$E_0(R) = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} = \frac{E_H(1s) + E_H(1s)S_{AB} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R}S_{AB} + \int + K}{1 + S_{AB}}$$

$$= E_H(1s) + \frac{e^2}{R} + \frac{\int + K}{1 + S_{AB}} \rightarrow \text{Müsste Element der chemischen Bindung sein.}$$

1. Angeregter Zustand

$$E_1(R) = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} = E_H(1s) + \frac{e^2}{R} + \frac{\int - K}{1 - S_{AB}}$$

$\leftarrow K$  spielt eine große Rolle, da es eine Aussage über die chemische Bindung trifft



exakt:  $R_{gl} = 1,06 \text{ \AA}$  ;  $D_e = 2,79 \text{ eV}$

LCAO:  $R_{gl} = 1,32 \text{ \AA}$  ;  $D_e = 1,78 \text{ eV}$

Pingo: Welche Punkte sprechen für die LCAO-Methode?

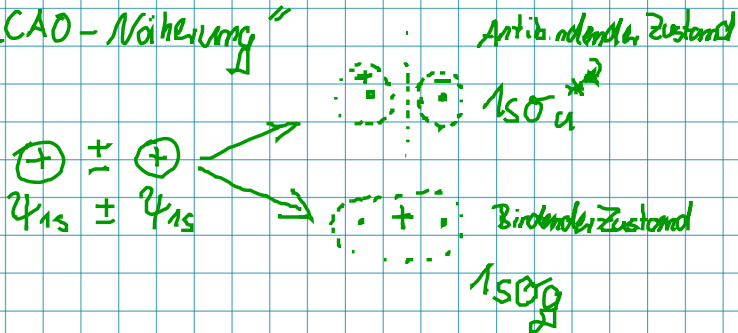
- Sie führen zu dem Ergebnis, dass ein stabiles Molekül gebildet wird
- einfache Rechnung für große Moleküle

$H_2^+$ -Molekül

- $|E_0(R)| < |E_1(R)|$
- ein wesentlicher Teil der  $e^-$ -Dichte im 1. Angeregten Zustand liegt außerhalb des Bindungsbereichs.

## Molekülorbitale (ausgehend von $H_2^+$ )

„LCAO-Näherung“



Bezeichnung:

$g, u$ : Parität ( $g$  für gerade,  $u$  für ungerade)  $\rightarrow$  Inversionszentrum (Vorzeichenwechsel)

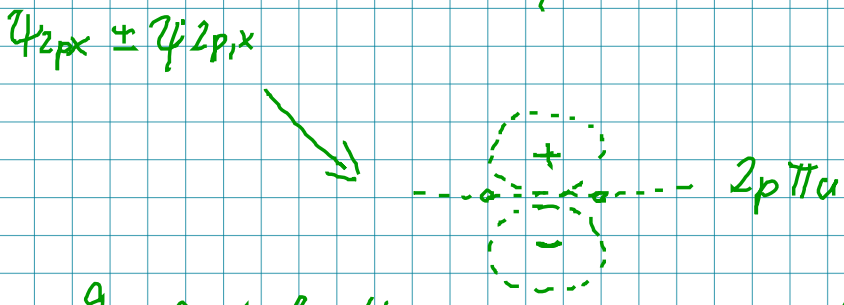
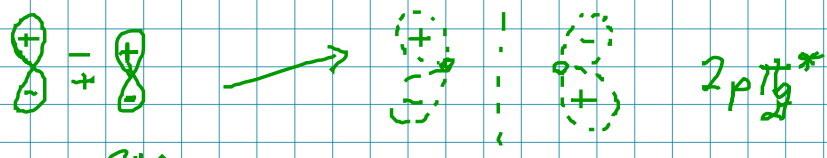
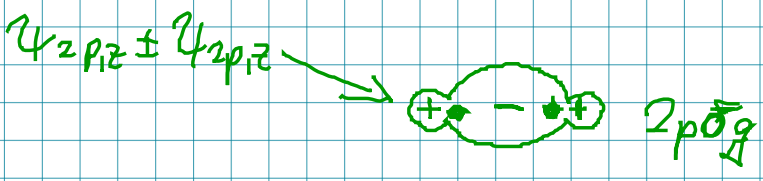
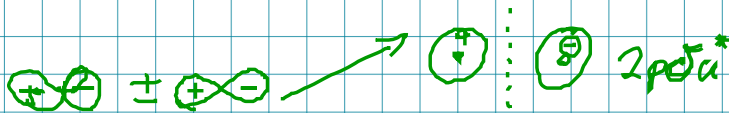
Drehimpuls bzgl. Molekülachse ( $z$ -Achse):  $L_z$

$\hookrightarrow$  Eigenwert  $L_z = \pm z\hbar$  ( $z = 0, 1, 2, \dots$ )

0	$\rightarrow$	$\sigma$	(s)
$\pm 1$	$\rightarrow$	$\pi$	(p)
$\pm 2$	$\rightarrow$	$\delta$	(d)

bisher:  $1\sigma_g$  &  $1\sigma_u^*$

$2\sigma_g$  &  $2\sigma_u^*$  entsprechend, aber größer.



entsprechend für  $\psi_{2p_y}$ , aber um  $90^\circ$  gedreht.

Bsp:  $H_2$ -Molekül

2 bindende  $e^-$  im  $1s\sigma_g$  (Grundzustand)

$e^-$ -Konfiguration:  $(1s\sigma_g)^2$

angeregter Zustand:  $(1s\sigma_g)^1 (2s\sigma_g)^1$

Bsp:  $He_2^*$  ← angeregter

$He_2: (1s\sigma_g)^2 (1s\sigma_u^*)^2 \rightarrow$  instabil! ▽

$He_2^+: (1s\sigma_g)^2 (1s\sigma_u^*)^1 \rightarrow$  stabil

$He_2^* \cdot (1s\sigma_g)^2 (1s\sigma_u^*)^1 (2s\sigma_g)^1 \rightarrow$  im angeregten Zustand gebunden

↳ sog. excimer = excited dimer  $\rightarrow$  Laser (später mehr 😊)

Nachweis von Orbitalen:

↳ Photoelektronenspektroskopie ( $\rightarrow$  Photoeffekt)

z.B.  $N_2: N_2 + h\nu \rightarrow N_2^+ + e^-(E_{kin}) \rightarrow$  ÜBung 11