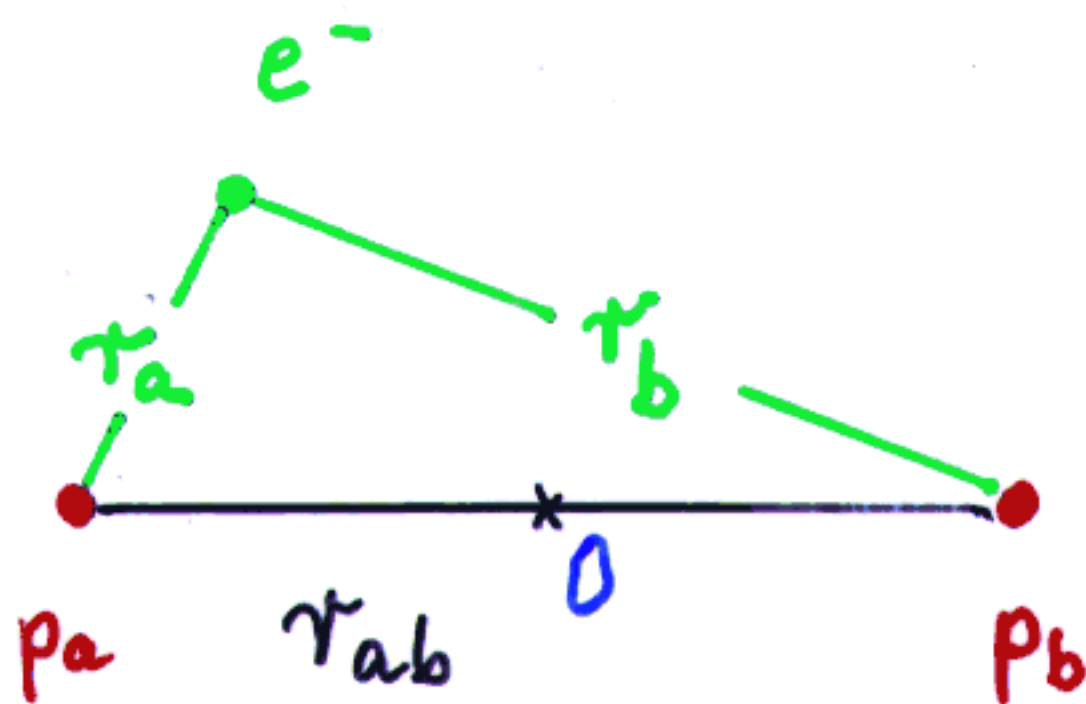


a) H_2^+ -Molekül-Ion; Bindende und antibindende Elektronen

e.B.



$$W^{el}(r_{ab}) = W_{kin}^{el} + W_{pot}^{ge}$$

$$W_{kin} = \frac{p^2}{2m_e}$$

$$W_{pot} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\underbrace{-\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}}_1 + \frac{1}{r_{ab}} \right)_2$$

1. Anziehung zw. Elektron u. beiden Protonen
2. gegenseitige Abstößung der Protonen

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_{ab}} \right)$$

$$\delta E_0 = \delta \frac{\int \psi_0^* \mathcal{H} \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} = \delta E_{min} = 0$$

Ritz-sches Variationsverfahren, um Grundzustand zu finden (\approx Minimum der Energie)

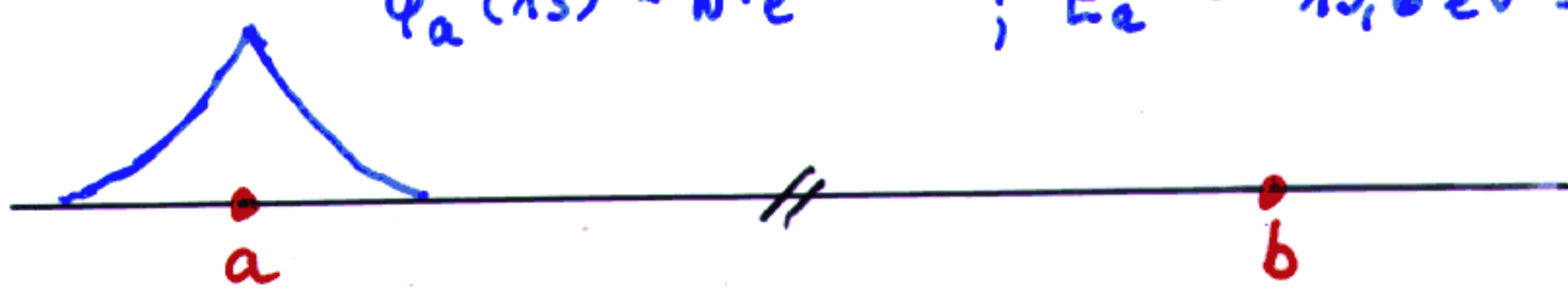
Ansatz für ψ_0 : Linear kombination von H-Atomorbitalen

LCAO-MO mit wohldefinierter Symmetrie (Parität) zu O^z

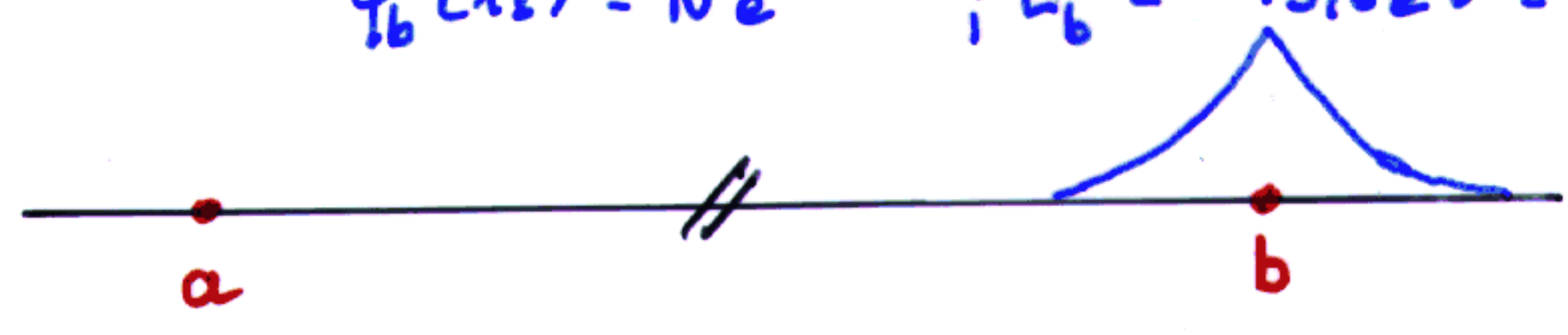
$\psi_{gerade} = \psi_g = N_g (\psi_a(1s) + \psi_b(1s))$	$\sigma_g 1s$
$\psi_{ungerade} = \psi_u = N_u (\psi_a(1s) - \psi_b(1s))$	$\sigma_u^* 1s$

τ_{ab} groß:

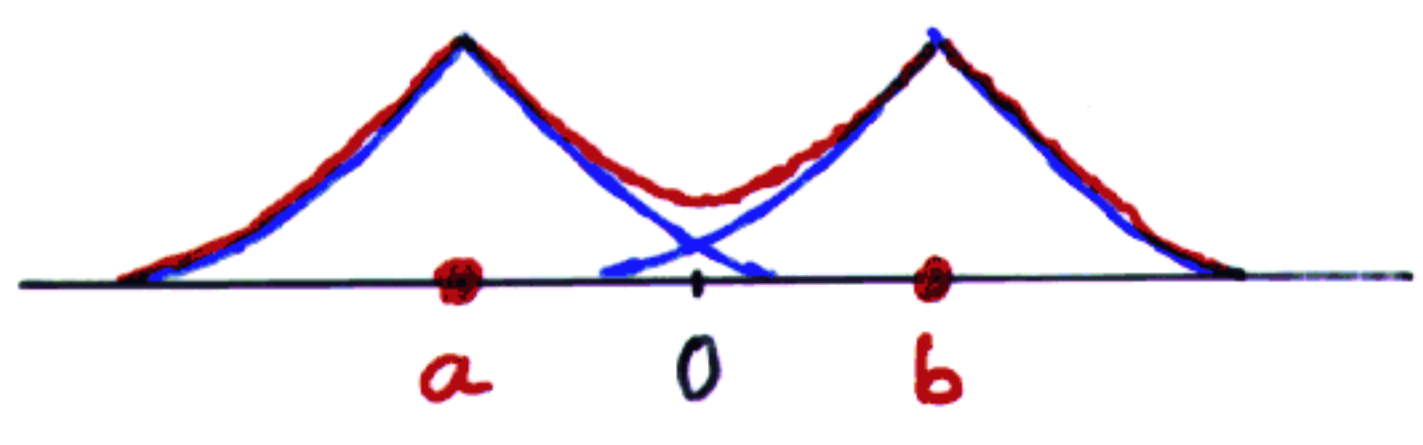
$$\psi_a(1s) = N \cdot e^{-r_a/a_0}; E_a = -13,6 \text{ eV} = 1 R_y$$



$$\psi_b(1s) = N e^{-r_b/a_0}; E_b = -13,6 \text{ eV} = 1 R_y = E_a = E_0$$

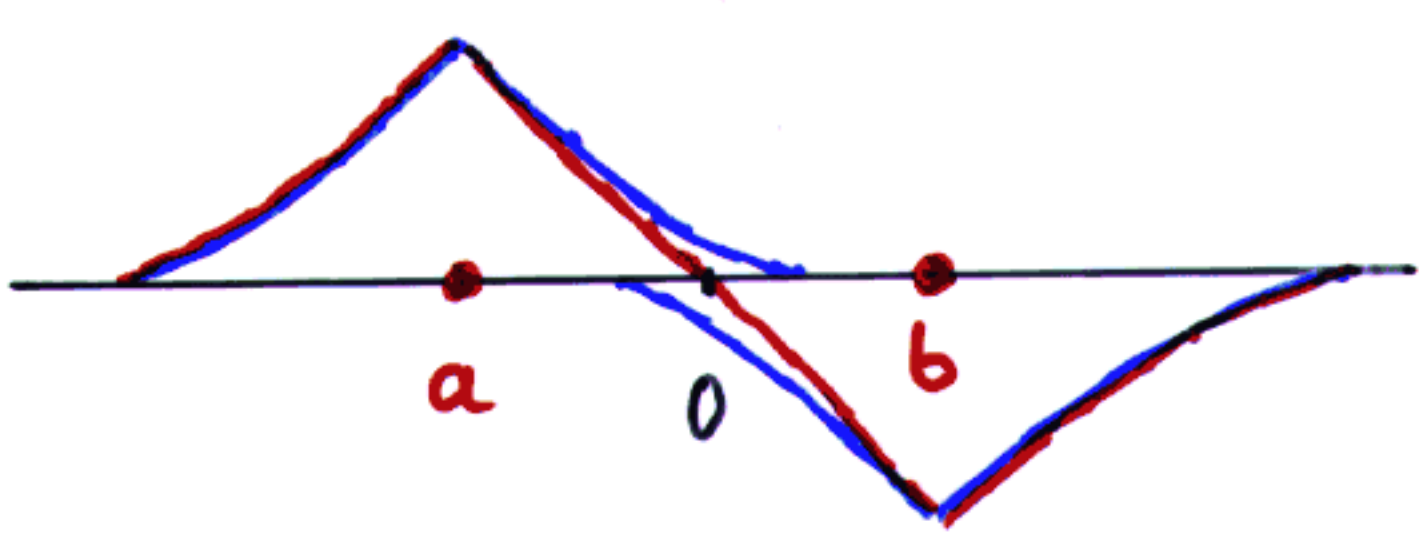


$\tau_{ab} \approx \tau_e$



ψ_g

reelle Wellenfunkt.



ψ_u

$$E_{g,u} = E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \tau_{ab}} - \frac{A \pm B}{1 \pm S}$$

kl. / QM

Überlapp-Integral

$$S = \int \psi_a(1s) \psi_b(1s) d\tau = f(r_{ab})$$

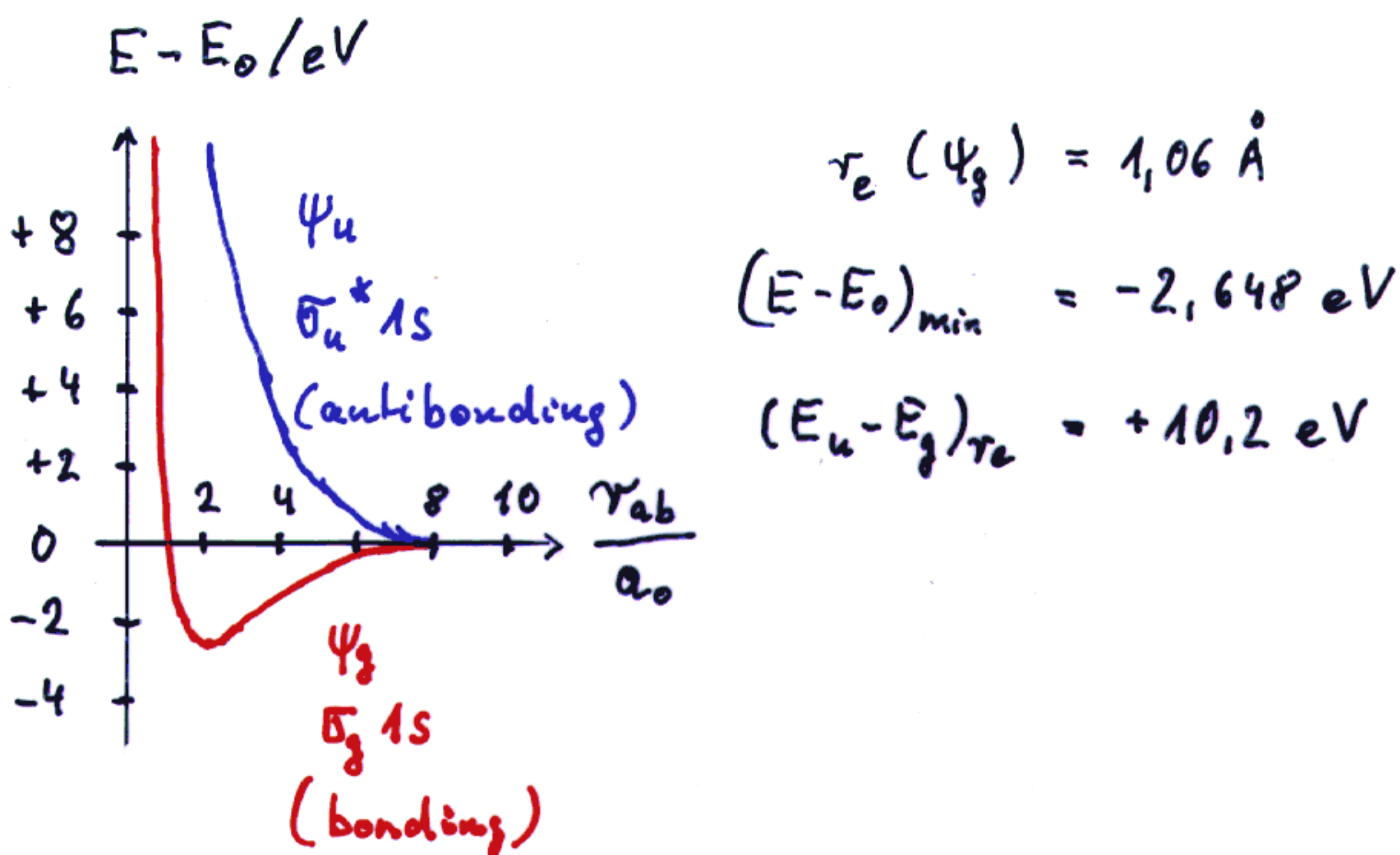
Coulomb-Integral

$$A = A(r_{ab}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\psi_a^2}{r_b} d\tau = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\psi_b^2}{r_a} d\tau$$

Resonanz-Integral

$$B = B(r_{ab}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\psi_a \psi_b}{r_a} d\tau = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\psi_a \psi_b}{r_b} d\tau$$

Normierungsfaktoren $N_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$; $N_u = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$



- σ : kein Bahndrehimpuls \parallel Molekülachse
Zylindersymmetrie um Bindungsachse
- * bindungslockernd (höhere Energie)

Optimierung (" α -Variation") für kleine r_{ab}

$$\psi(\sigma_g 1s) = N_g \left\{ e^{-\alpha r_a/a_0} + e^{-\alpha r_b/a_0} \right\}$$

α : Abschirmkonstante, effektive Kernladung

$$\alpha = 1 \quad \text{für } r_{ab} \rightarrow \infty$$

$$\alpha = 2 \quad \text{für } r_{ab} \rightarrow 0$$

$\alpha(r_{ab})$ aus Variationsrechnung

analog: angeregte Zustände

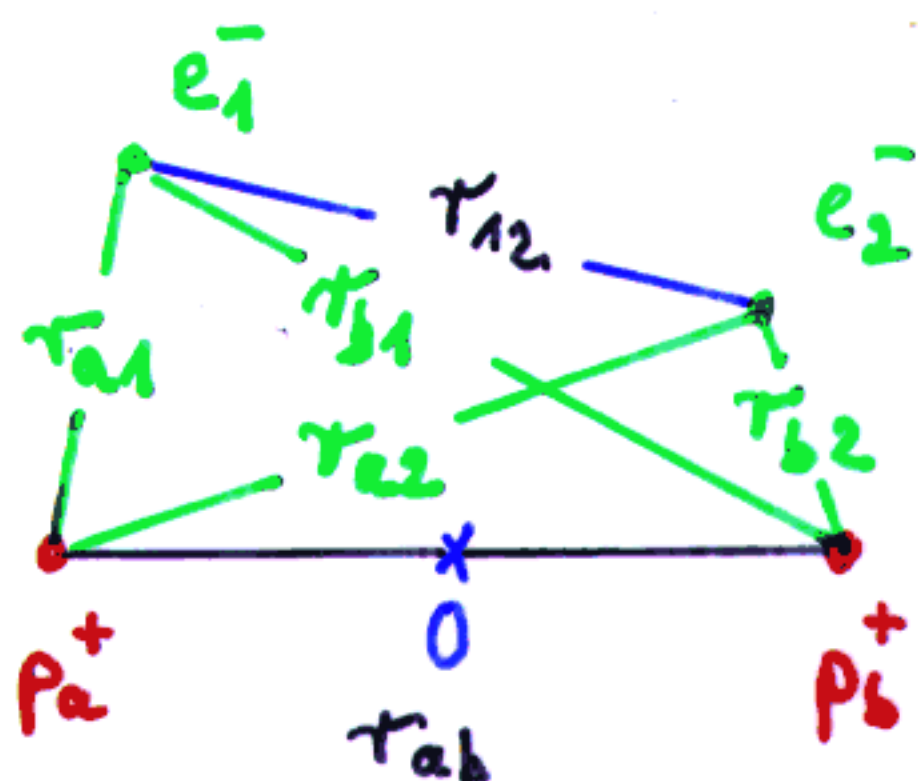
←
Minimum vorhanden
gebundener Zustand

→
kein Minimum
instabil

b) H₂ - Molekül

z.B.

Pauli-Prinzip muß berücksichtigt werden!

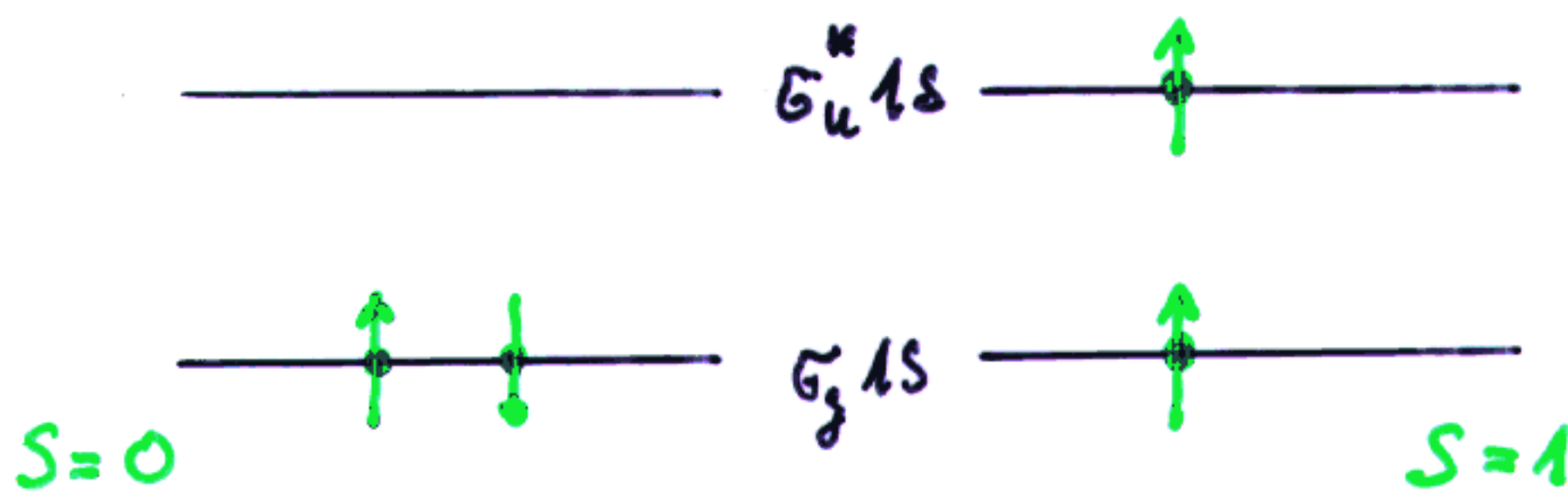


$$W^{el}(\mathbf{r}_{ab}) = W_{kin}^{el}(1) + W_{kin}^{el}(2) + W_{pot}$$

$$W_{pot} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}} \right)$$

Elektronen ununterscheidbar!

i) LCAO - MO - Näherung (qualitative Ergebnisse sehr einfach!)



Grundzustand: $(\sigma_g 1s)^2 \cdot (\uparrow\downarrow) \quad {}^1 \Sigma_g^+$
(sym.) (antisym.)

angeregtes Zustand: $(\sigma_g 1s) (\sigma_u^* 1s) \cdot (\uparrow\uparrow) \quad {}^3 \Sigma_u^+$
(antisym.) (sym.)

aber: "ionenartige" Beiträge überschätzt

z.B.

MO - Grundzustand:

$$\begin{aligned} \Psi((\sigma_g 1s)^2) &= N_g^2 (\psi_a(1s) + \psi_b(1s))_1 \cdot (\psi_a(1s) + \psi_b(1s))_2 \\ &= N_g^2 \left(\underbrace{\psi_a(1) \cdot \psi_a(2)}_{\text{(ionenartig)}} + \underbrace{\psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2)}_{\text{(VB)}} + \psi_b(1) \psi_b(2) \right) \end{aligned}$$

ii) Heitler-London (VB) - Verfahren

V/11

sym: $\Psi_s = N_s (\Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2) + \Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1))$ $\times (\uparrow\downarrow)_a$

"Austausch entartung"

antisym:

$$\Psi_a = N_a (\Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2) - \Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1)) \quad \times (\uparrow\uparrow)_a$$

analog H_2^+

$$E_s(r_{ab}) = 2E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} + \frac{C+I}{1+S}$$

→ Grundzustand

$$E_a(r_{ab}) = 2E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} + \frac{C-I}{1-S}$$

Überlapp-Integral $S(r_{ab})$

$$S = \iint \Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2) \Psi_a(2) \Psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2$$
$$= \left[\int \Psi_a(1) \Psi_b(1) d\tau_1 \right]^2 = f(r_{ab})$$

Coulomb-Integral $C(r_{ab})$ (ohne $1/r_{ab}$ -Terme)

$$C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \iint \frac{1}{r_{12}} \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 - 2 \int \frac{1}{r_{a2}} \Psi_b^2(2) d\tau_2 \right\}$$

Austausch-Integral $I(r_{ab})$ (ohne S/r_{ab} -Terme)

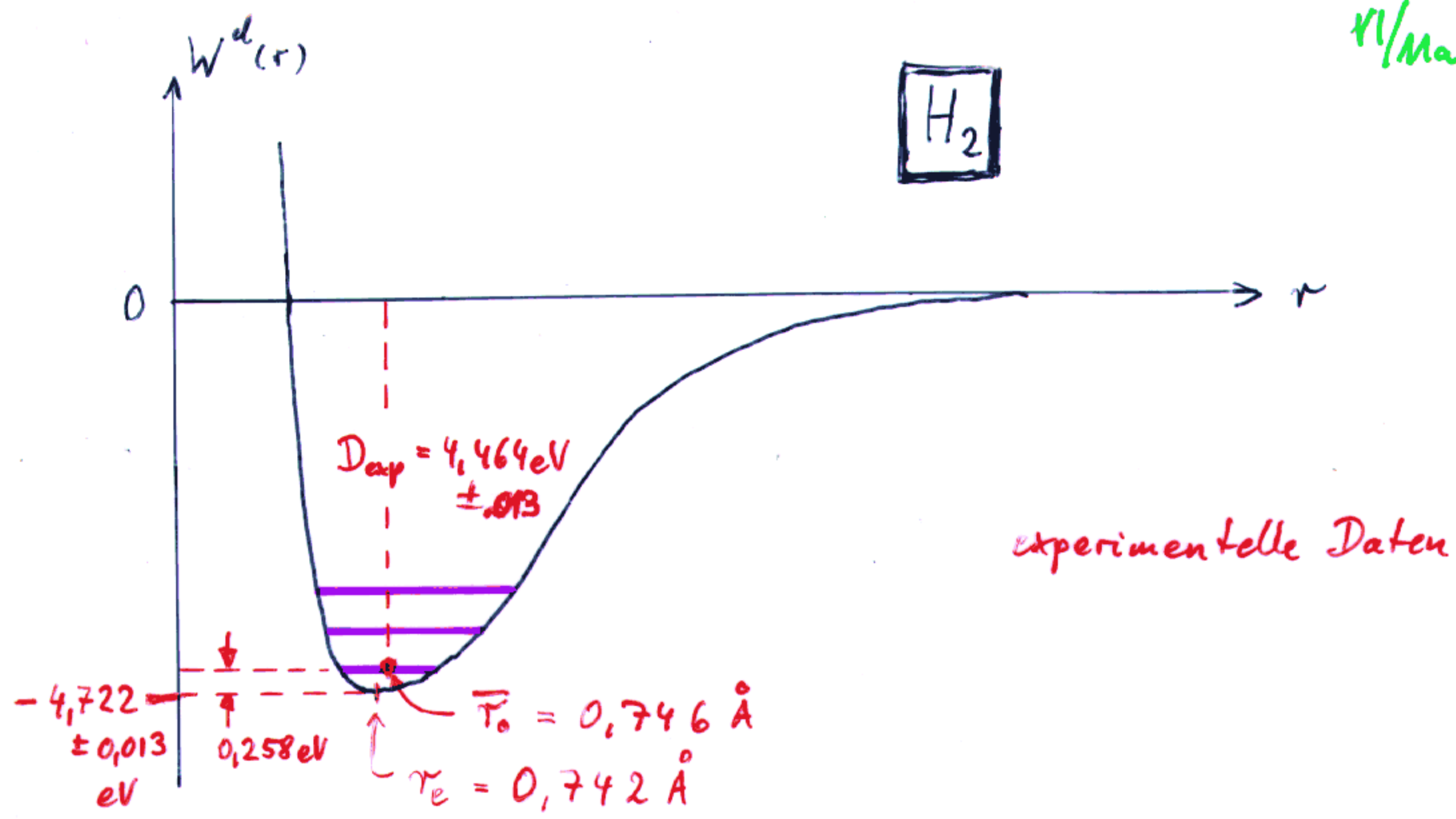
$$I = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \iint \frac{1}{r_{12}} \Psi_a(1) \Psi_b(2) \cdot \Psi_a(2) \Psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 \right. \\ \left. - 2\sqrt{S} \int \frac{1}{r_{a2}} \Psi_a(2) \Psi_b(2) d\tau_2 \right\}$$

"Interferenz" der Atomorbitale; I negativ für $0,3 < \frac{r_{ab}}{R} < 30$

Normierung: $N_s = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$; $N_a = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$

z.B.

H_2



	$r_e / \text{\AA}$	$W(r_e) / \text{eV}$
MO, α -Variation	0,73	-3,70
VB, $\alpha = 1,00$	0,80	-3,14
" , $\alpha = 1,17$	0,74	-3,76
$\psi = 1 \cdot \psi_{VB} + c \cdot \psi_{ion.}$ $\alpha = 1,19 ; c = 0,26$	0,75	-4,00
Volle Variation	\approx experimentelle Daten	

→ Bilanz: VB unterschätzt Ionenterme
 MO überschätzt

bei zweiatomigen Molekülen:



keine Zentralkraft
(nur Zylindersymmetrie)
Drehimpuls \neq konstant
 $\vec{M} \perp \vec{z}$

$L_z = \text{konst.}$, $\langle L_z \rangle = m_l \hbar = -\lambda \hbar$
(Energie unabhängig vom Drehimpuls)

$\langle |\vec{\lambda}| \rangle = \lambda \hbar$

Atom	m_l	0	± 1	± 2	± 3	$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ ähnlich zu Stark-Effekt bei Atomen
Molekül	$\lambda = m_l $	0	1	2	3	
Symbol		σ	π	δ	ϕ	
Entartung		1x	2x	2x	2x	
+ Spin	$\sigma = m_s = \pm \frac{1}{2}$	2x	4x	4x	4x	

$\vec{\omega} = \vec{\lambda} + \vec{\sigma}$

wie bei Paschen-Back-Effekt!

a) Elektronischer Gesamtdrehimpuls, Termsymbole

$\langle |\vec{\Lambda}| \rangle = \Lambda \hbar$, $\Lambda \geq 0$

$\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4$
 $\Sigma \quad \Pi \quad \Delta \quad \phi \quad \Gamma$

Komponente des Gesamtdrehimpulses in Richtung der Symmetrieachse
(keine Vektoraddition nötig, d.h. $\lambda_1 = 1, \lambda_2 = 2 \rightarrow \Lambda = 1, 3$)

Spin S wie bei Atom; axiale Komponente $\Sigma = S, S-1, \dots, -S$

Termsymbole

$2S+1 \quad \Lambda \quad (\Omega), (u, g)$

$2S+1 \quad \Sigma \quad \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \quad (u, g)$

$\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}$

Gesamt-Elektronen-Drehimpuls in Richtung der Symmetrieachse

nur homonuklear
Symmetrie zu Ebene durch Molekülachse

$\langle |\vec{\Omega}| \rangle = \Omega \hbar$; $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ z.B. $^3\Pi_{2,1,0}$

VI.1. C. b) Grundzustände zweiatomiger Moleküle

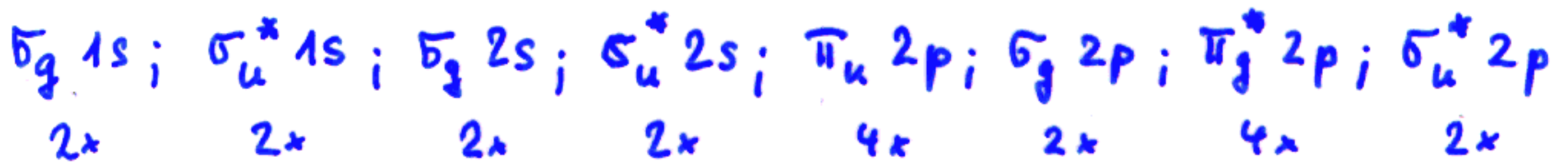
(homonuklear)

MO - Orbitale

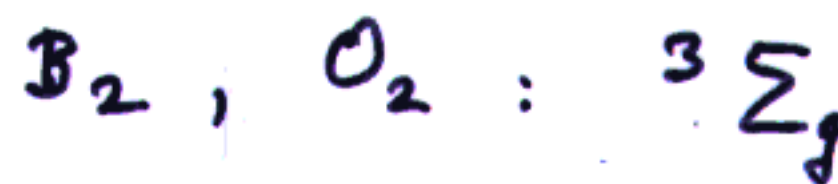
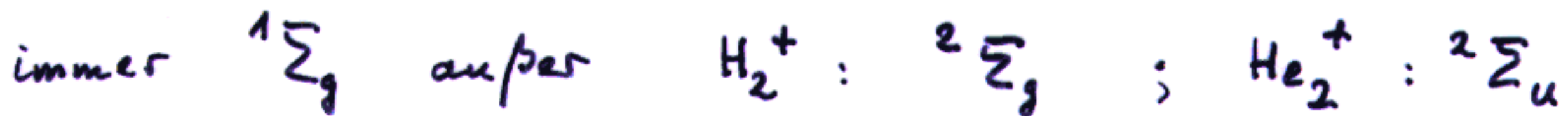
Pauli prinzip

+ energetische Reihenfolge:

e.B.



~ bis "Ne₂" erklärbar



(Eximere:

nur im angeregten Zustand gebunden. Eximer-Laser)

c) Auswahlregeln

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1$$

$$\Sigma \leftrightarrow \Sigma, \Sigma \leftrightarrow \Pi, \Pi \leftrightarrow \Pi; \Sigma \leftrightarrow \Delta$$

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Pi$$

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$$

$$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \Pi$$

$$g \leftrightarrow u$$

$$g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$$

VI.1. D Mehratomige Moleküle, sp-, sp²-, sp³-Hybride

Symmetrie des Moleküls \leftrightarrow Überlappung der AOs für MO-Bindungsstärke wesentl.

Hybridisierung: Mischung der Atomorbitale des einzelnen Atoms; kostet atomare Energie bringt Bindungsenergie

Zusatz-Folgen