

TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

Irene Burghardt (burghardt@chemie.uni-frankfurt.de)

Praktikumsbetreuung:

Konstantin Falahati (k.falahati@yahoo.com)

Jan von Cosel (jvcosel@theochem.uni-frankfurt.de)

Robert Binder (rbinder@theochem.uni-frankfurt.de)

Tianji Ma (beiai@hotmail.de)

Vorlesung: Di 10h-12h, Fr 9h-10h

Übungen: Fr 10h-11h

Web site: <http://www.theochem.uni-frankfurt.de/TC1>

LCAO-MO Näherungslösung für H_2^+

Mit der Annahme $H_{aa} = H_{bb}$ (homonukleares zweiatomiges Molekül) und $H_{ab} = H_{ba}$, $S_{ab} = S_{ba} = S$ (reelle Orbitale) erhält man die Eigenwerte:

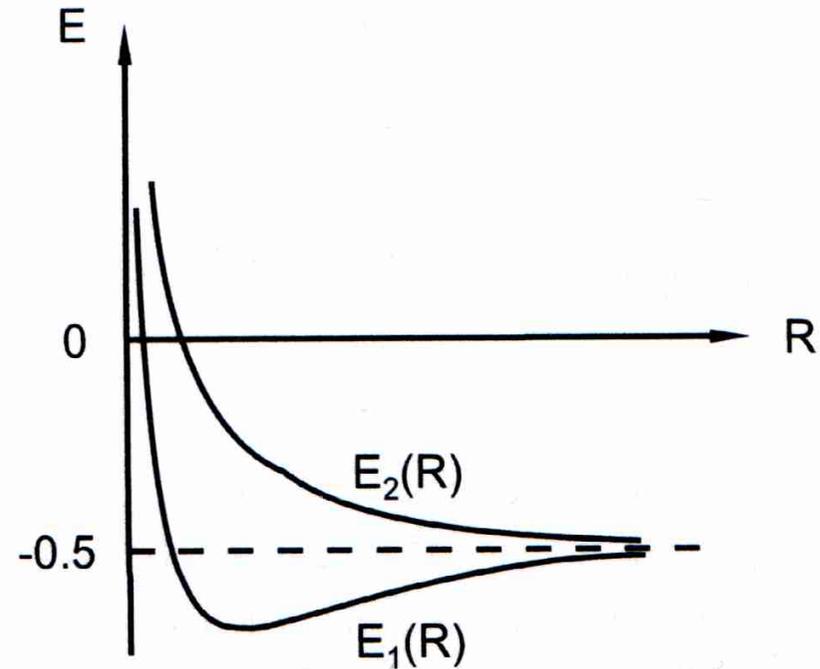
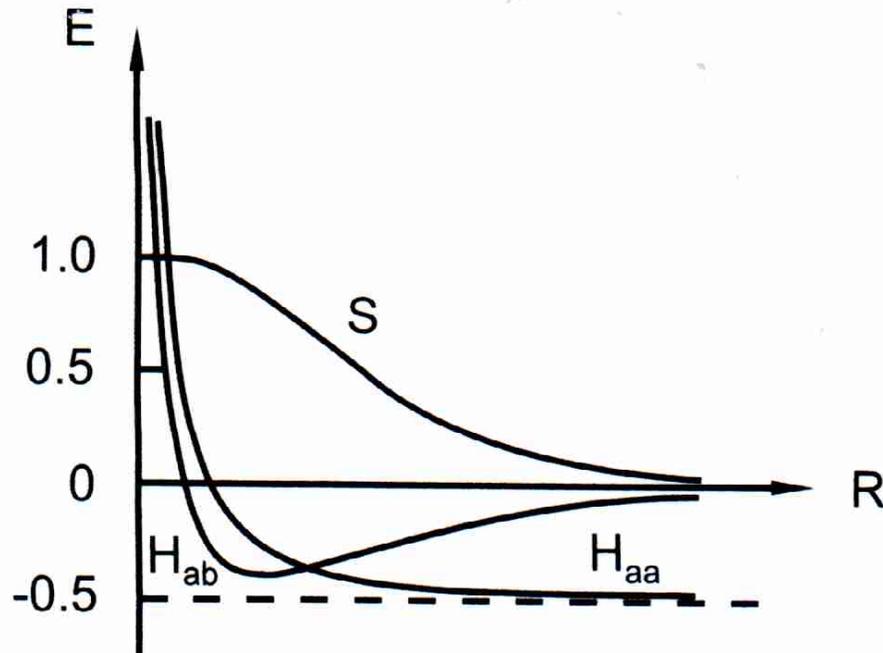
$$E_{\pm} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S}$$

und die Eigenvektoren:

zum Eigenwert E_+ : $c_a = c_b$ $c_a = 1/(2(1 + S))^{1/2}$

zum Eigenwert E_- : $c_a = -c_b$ $c_a = 1/(2(1 - S))^{1/2}$

Alle Größen hängen vom Kernabstand ab!



- sowohl S als auch H_{ab} gehen bei großen Abständen gegen 0
- H_{aa} geht bei großen Abständen gegen die Bindungsenergie eines H-Atoms

Diagonalterme: H_{aa} und H_{bb}

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \langle a | \hat{H} | a \rangle \\ &= \langle a | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ -\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{r_{AB}} \right\} | a \rangle \\ &= \langle a | \hat{T}_e + \hat{V}_{eA} + \hat{V}_{eB} + \hat{V}_{AB} | a \rangle \\ &= \langle a | \hat{H}_A + \hat{V}_{eB} + \hat{V}_{AB} | a \rangle \end{aligned}$$

wobei $\hat{H}_A = \hat{T}_e + \hat{V}_{eA}$ der Hamilton-Operator des H-Atoms ist. Wir benutzen im folgenden, dass $\hat{H}_A | a \rangle = E_{1s} | a \rangle$, so dass

$$H_{aa} = E_{1s} - j + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}}$$

mit dem **Coulombintegral = WW von Kern B mit dem Elektron@Kern A**

$$j = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle a | \frac{1}{r_b} | a \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\tau \frac{1}{r_b} \psi_a^2$$

Ausserdiagonalterme: H_{ab} und H_{ba}

$$\begin{aligned}H_{ab} &= \langle a | \hat{H} | b \rangle \\ &= \langle a | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ -\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{r_{AB}} \right\} | b \rangle \\ &= \langle a | \hat{T}_e + \hat{V}_{eA} + \hat{V}_{eB} + \hat{V}_{AB} | b \rangle \\ &= \langle a | \hat{H}_B + \hat{V}_{eA} + \hat{V}_{AB} | b \rangle\end{aligned}$$

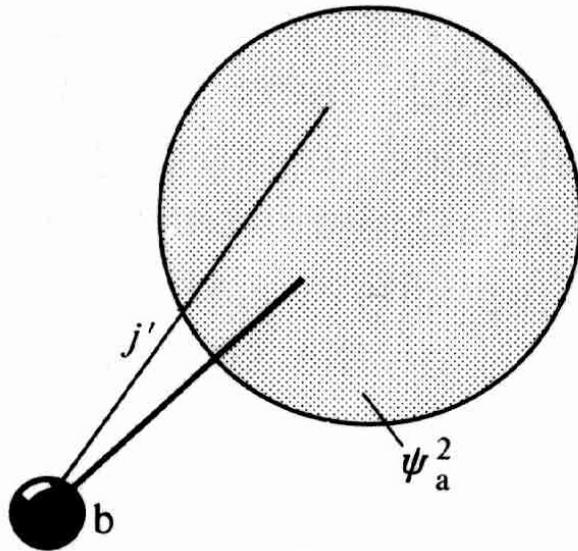
wobei $\hat{H}_B = \hat{T}_e + \hat{V}_{eB}$ der Hamilton-Operator des H-Atoms B ist und wir wiederum benutzen, dass $\hat{H}_B | b \rangle = E_{1s} | b \rangle$, so dass

$$H_{ab} = E_{1s} S_{ab} - k + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} S_{ab}$$

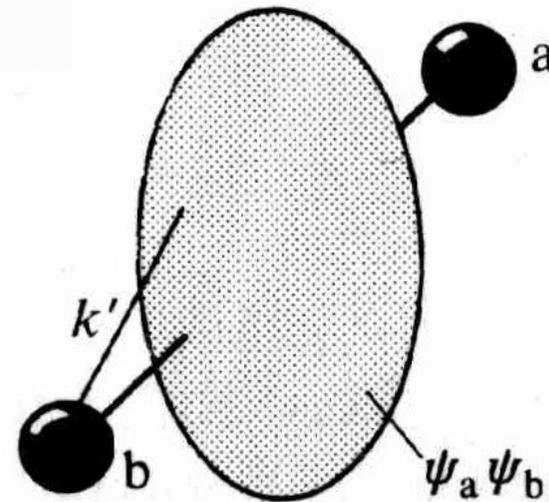
mit dem Resonanzintegral = WW v. Kern A mit der Überlappungsdichte $\psi_a \psi_b$:

$$k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle a | \frac{1}{r_a} | b \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\tau \frac{1}{r_a} \psi_a \psi_b$$

Coulomb- vs. Resonanzintegral



Coulombintegral j : Wechselwirkung mit elektronischer Ladungsdichte am "anderen" Kern



Resonanzintegral k : Wechselwirkung mit **Überlappungsdichte im Bindungsbereich**

Energieniveaus des Wasserstoffmoleküls

$$E_+ = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} - \frac{j}{1+S} - \frac{k}{1+S}$$

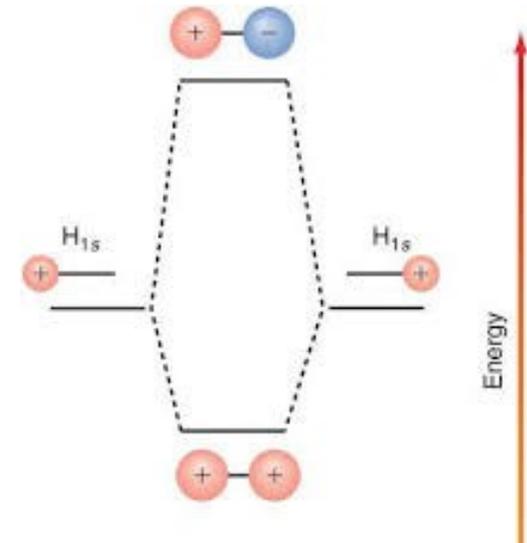
$$E_- = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} - \frac{j}{1-S} + \frac{k}{1-S}$$

$$j = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle a | \frac{1}{r_b} | a \rangle > 0 \quad \text{Coulombintegral}$$

$$k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle a | \frac{1}{r_a} | b \rangle > 0 \quad \text{Resonanzintegral}$$

E_+ : Energie des bindenden σ -MOs

E_- : Energie des antibindenden σ^* -MOs



asymmetrische Aufspaltung!

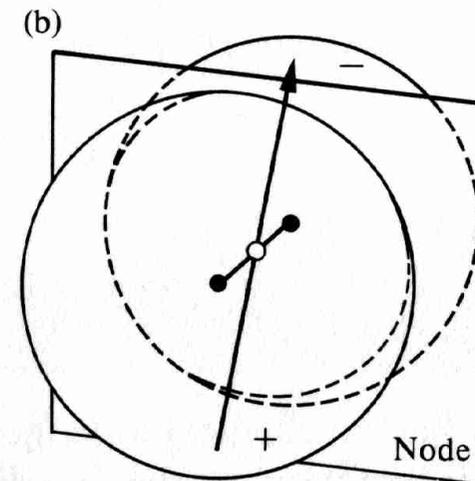
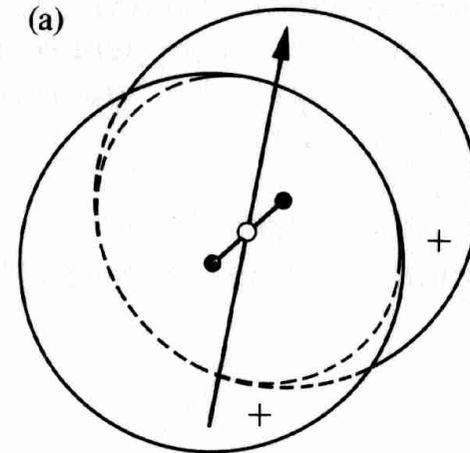
Eigenvektoren

$$c_a = c_b \quad c_a = 1/(2(1 + S))^{1/2}$$

σ -Orbital (*gerade-Symmetrie*)

$$c_a = -c_b \quad c_a = 1/(2(1 - S))^{1/2}$$

σ^* -Orbital (*ungerade-Symmetrie*)



H_2^+ : exakte Potentiale

- unser “minimaler” Ansatz beschreibt nur die beiden niedrigsten Niveaus!
- allgemeinerer LCAO-Ansatz erforderlich

