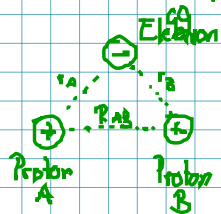


# 6. Moleküle und chemische Bindung

Do, 17.1.2019

## 6.1. Das Wasserstoffmolekül $H_2^+$



$r, R = \text{Abstände}$  wird benutzt in elektr. Ladung  
 - Massenspektrometrie

$R_0 = 1,06 \text{ \AA}$

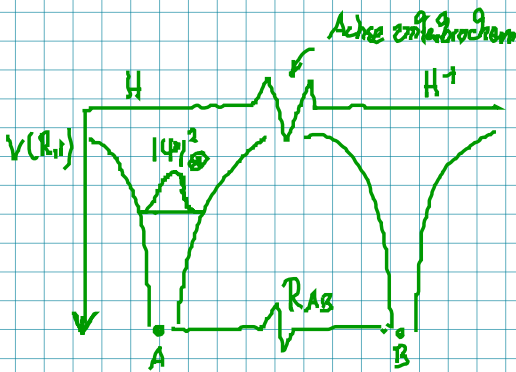
Bindungsenergie = 2,79 eV

pot. En  $V(r, R) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$

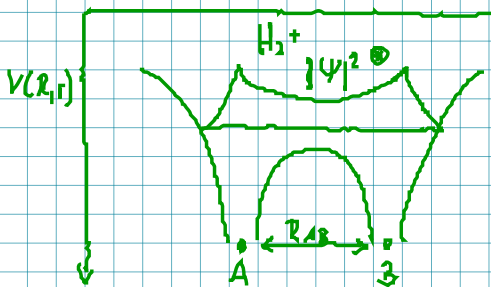
CGS-System:  $\frac{-e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R_{AB}}$

Coulomb-Gesetz:  $F = \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$

Coulomb-Konstante  
 {  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  Anpotenanz }



⊙ Polarisierung durch Annäheren eines 2. Kerns → Wahrscheinlichkeitsverteilung nicht mehr symmetrisch.

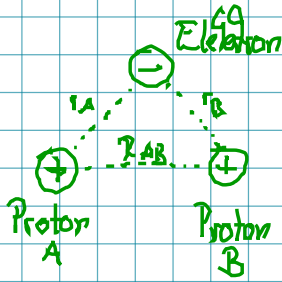


⊙ Aufenthaltswahrscheinlichkeit durch Nähe der Kerne verändert.

# 6. Moleküle und chemische Bindung

Do, 17.1.2018

## 6.1: Das Wasserstoffmolekülion: $H_2^+$



$r, R = \text{Abstände}$  wird benutzt in: elektrische Ladung

• Massenspektrometrie

$$R_H = 1,06 \text{ \AA}$$

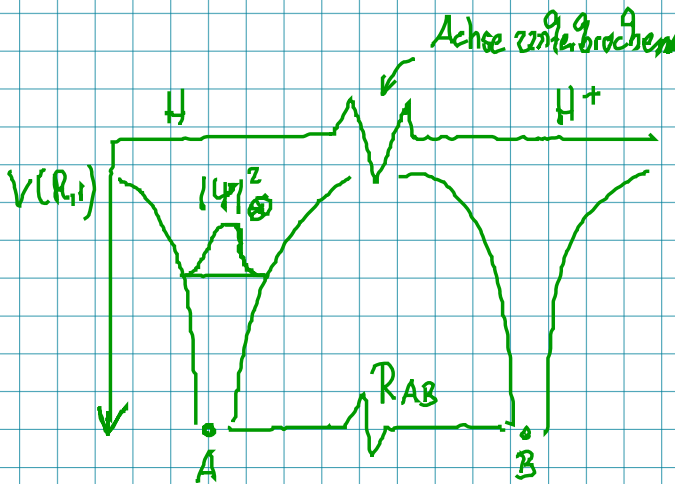
Bindungsenergie = 2,79 eV

$$\text{pot. En } V(r, R) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$$

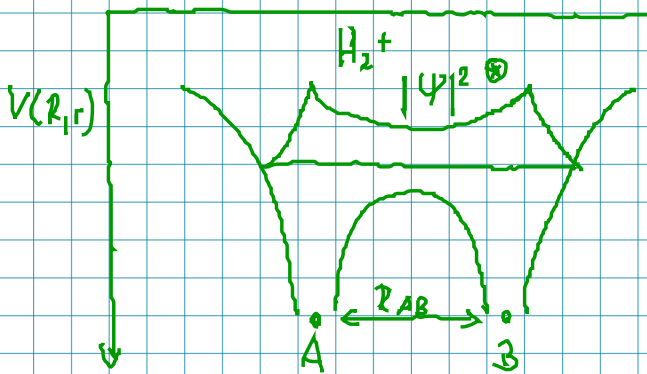
Coulomb-Gesetz:  $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$

CGS-System:  $\frac{-e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R_{AB}}$

( $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  Ausgekürzt) ← Coulomb-Konstante

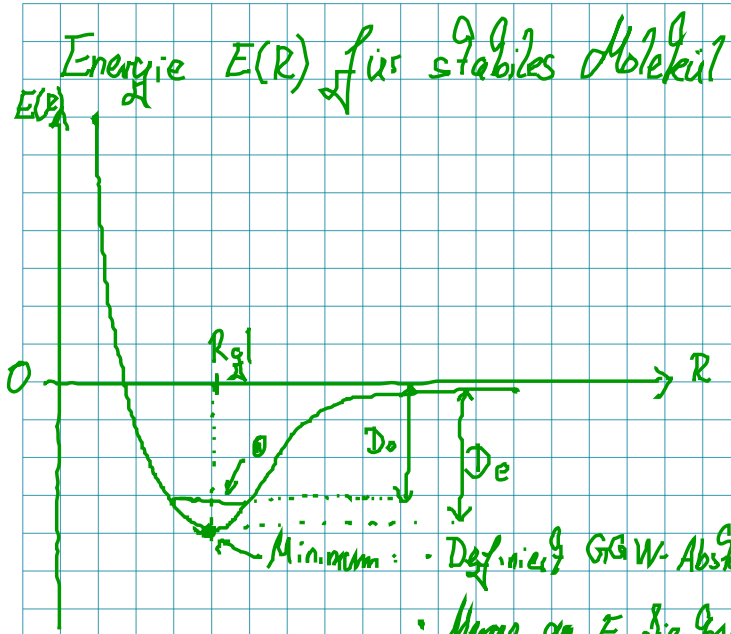


⊗ polarisierung durch Annäheren eines 2. Kerns → Wahrscheinlichkeitsverteilung nicht mehr symmetrisch.



⊗ Aufenthaltswahrscheinlichkeit durch Nähe der Kerne verändert.





⊗ Nullpunktsenergie, daher muss nur  $D_0$  aufgewendet werden, um zu dissoziieren.

$$D_e = D_0 + \frac{1}{2} h\nu$$

• Menge an E, die benötigt wird, um zu dissoziieren

2-atomige Moleküle:  $D_0 \approx 3-5 \text{ eV}$

$$D_{gl} \approx 1-2 \text{ \AA}$$

### $H_2^+$ -Molekül

Näherung: Born-Oppenheimer.

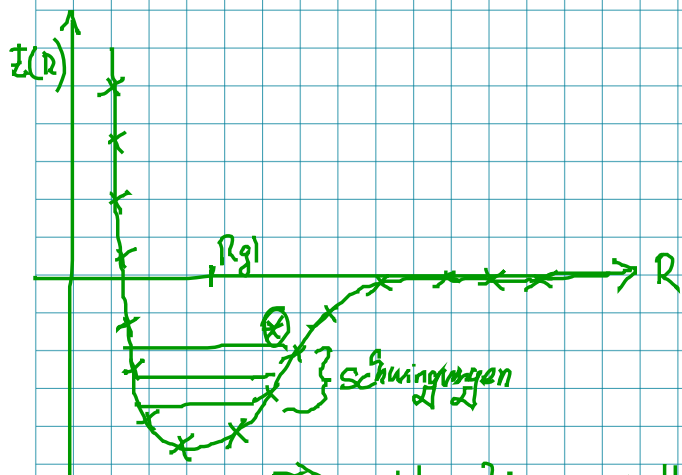
1.: Hamilton-Operator:  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla_B^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R_{AB}}$

2.: „Kern & Elektronenbewegung separierbar, da unterschiedl. Massen“ → Geschwindigkeit  $\ll$  d.h. Energie des Elektrons berechenbar für festen Abstand

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R_{AB}}$$

$$\hat{H}\psi(R, r) = E(R) \psi(R, r)$$

→ ruhende Kerne →  $1e^-$ -Problem (siehe Anfangsbild)



⊗ Durch Abstandsveränderung (Energiezuführung) wird das System in Schwingung versetzt.

⇒ exakte Lösung von  $H_2^+$ -System;  $E(R)$  durch Berechnung bei festem R.

Pingo-Frage 1: Die Schrödinger-Gleichung lässt sich mit der Born-Oppenheimer Näherung exakt lösen.

Frage 2: Die BON:

1. erlaubt die Berechnung von Elektronenenergien für feste Kernabstände
2. ermöglicht die Darstellung der Wellenfkt. als Produkt eines Elektronen- und eines Schwingungszustands. → Separierbar! ☺

6.2 Näherungsverfahren: Molekülorbitale (MO)

gebildet durch Linearkombination von Atomorbitalen → LCAO-Verfahren



$$\psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

$\varphi_A, \varphi_B$  = normierte Wellenfunktion (WF) des H-Atoms

$c_A, c_B$  Konstanten (damit symmetrisch werden Anteile gleich sein)

$$\hookrightarrow |c_A|^2 = |c_B|^2 = |c|^2$$

$|\psi|^2$  unabhängig vom Austausch der Kerne

$$\hookrightarrow \psi = c (\varphi_A \pm \varphi_B)$$

$e^-$ -Dichte im Molekül

$$|\varphi_A + \varphi_B|^2 = |\varphi_A|^2 + |\varphi_B|^2 + 2\varphi_A\varphi_B$$

„konstruktive Interferenz“ Erhöhung der  $e^-$ -Dichte zwischen den Kernen.  
→ Bindender Zustand

$$|\varphi_A - \varphi_B|^2 = |\varphi_A|^2 + |\varphi_B|^2 - 2\varphi_A\varphi_B$$

Erniedrigung der  $e^-$ -Dichte zwischen den Kernen  
→ Antibindender Zustand

Normierung der WF des Grundzustands  $\psi_0$

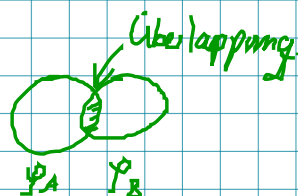
$$\psi_0 = c_0 (\varphi_A + \varphi_B)$$

$$\int |\psi_0|^2 d\tau = 1 = c_0^2 \left( \int |\varphi_A|^2 d\tau + \int |\varphi_B|^2 d\tau + \int \varphi_A^* \varphi_B d\tau + \int \varphi_A \varphi_B^* d\tau \right)$$

Überlappungsintegral von  $\varphi_A$  &  $\varphi_B$

$$S_{AB} \equiv \int \varphi_A^* \varphi_B d\tau$$

$$S_{AB}^* = \int \varphi_A \varphi_B^* d\tau$$



für 1s-Orbitale. reelle-Fkt.  $\rightarrow S_{AB} \rightarrow S_{AB}^*$

$$S_{AB} = \int \psi_A^* \psi_B d\tau \quad ; \quad S_{AB}^* = \int \psi_A \psi_B^* d\tau$$

$$1 = C_0^2 (1 + 1 + S_{AB} + S_{AB})$$

$$= C_0^2 (2 + 2S_{AB})$$

$$C_0^2 = \frac{1}{2(1+S_{AB})}$$

normierte WF des Grundzustands

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

$$|\psi_0|^2 = \frac{|\psi_A|^2 + |\psi_B|^2 + \underbrace{2\psi_A\psi_B}}{2(1+S_{AB})} \rightarrow \text{Erhöhung der } e^- \text{ Dichte im Bindungsbereich}$$

Spezialfall:  $R \rightarrow \infty \quad S_{AB} = 0 \quad ; \quad \psi_A\psi_B = 0$

$$\text{Damit: } |\psi_0|^2 = \frac{|\psi_A|^2 + |\psi_B|^2}{2}$$

WF des 1. angeregten Zustands.

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

Pingo #2. LCAO ( $H_2^+$ ) Grundzustand • Die chem. Bd. als ein. der  $e^-$  Dichte zwischen den Kernen beschrieben

- Die elektron. Bd.-energie  $>$  Kern-Abstoßung für  $R/|$
- MO als 1 Wellenfkt.

LCAO ( $H_2^+$ ) • Beschreibung für  $R = \infty$

- für endliche Kernabstände eine Näherung dar
- basiert auf konstrukt./destruktiver Interferenz atomarer WF.