

Aufgabe 1: Hybrid-Orbitale

Sind die drei sp^2 , sowie die vier sp^3 hybridisierten Orbitale des Kohlenstoffs zueinander orthogonal?
Die Definition der Integrale ist z.B. Demtröder III zu entnehmen.

Aufgabe 2: Hückel Methode

Ein besonders einfacher Spezialfall der LCAO Methoden ist die sog. Hückel-Methode zur Beschreibung von π -konjugierten Systemen. Dabei werden nur die Molekülorbitale für die π -Elektronen betrachtet. Diese werden konstruiert durch Linearkombinationen von $2p_z$ -Orbitalen (analog zu den Linearkombinationen von $1s$ -Orbitalen beim H_2 Molekül). Zur einfacheren Berechnung macht man folgende Annahmen:

- 1) Die π -Elektronen bewegen sich auf einem starren Molekülgerüst (d.h. die inneren s -Elektronen werden nicht berücksichtigt).
- 2) Die Überlappungsintegrale $S_{ab} = \int \varphi_a \varphi_b d\tau$ zwischen benachbarten Atomorbitalen φ_a und φ_b werden vernachlässigt.
- 3) Die Integrale H_{aa} (abhängig nur vom Atomorbital φ_a) und H_{ab} (abhängig von Überlappung zwischen φ_a und φ_b) werden nicht explizit berechnet, sondern als Parameter α und β_{ab} behandelt:

$$\alpha := H_{aa} = \int \varphi_a H \varphi_a d\tau$$

$$\beta_{ab} := H_{ab} = \int \varphi_a H \varphi_b d\tau$$

wobei β_{ab} nur dann von 0 verschieden ist, wenn die Atome a und b durch eine Bindung verbunden sind.

Für ein Molekül aus N Atomen ergeben sich dann N HMOs:

$$\Phi_k = \sum_{i=1}^N c_{ik} \varphi_i, \quad k = 1, \dots, N$$

a) Zeigen Sie:

Die Energieeigenwerte ϵ_k sowie die Koeffizienten c_{ki} ergeben sich aus den Lösungen des linearen Gleichungssystems

$$\begin{array}{ccccccc} c_{1k}(\alpha - \epsilon_k) & / & c_{2k}\beta_{12} & / & \dots & c_{Nk}\beta_{1N} & = & 0 \\ c_{1k}\beta_{21} & & c_{2k}(\alpha - \epsilon_k) & & \dots & c_{Nk}\beta_{2N} & = & 0 \\ \vdots & & \vdots & & \ddots & \vdots & = & \vdots \\ c_{1k}\beta_{N1} & & c_{2k}\beta_{N2} & & \dots & c_{Nk}(\alpha - \epsilon_k) & = & 0 \end{array}$$

(Hinweis: Berechnen Sie die Energie und minimieren Sie diese bezüglich der Koeffizienten c_{ik} . Nehmen Sie an, dass sowohl Atom- als auch die Molekülorbitale normiert sind.)

- b) Geben Sie damit die Energiewerte sowie die HMOs für Äthylen ($H_2C=CH_2$) an.
- c) Versuchen Sie dies für Benzol. Nehmen Sie dazu an daß $\beta_{ij} = \beta$ für alle i,j .

Aufgabe 3: Ionen-Bindung

- (a) Fluorwasserstoff (HF) liegt bei Normalbedingungen (Raumtemperatur, 1 bar) als hochgiftiges Gas vor. Der Gleichgewichtsabstand zwischen dem H und dem F Atom beträgt $d_G = 0.917 \text{ \AA}$, das Dipolmoment des Moleküls beträgt $6.4 \times 10^{-30} \text{ Cm}$. Zu welchem Anteil ist die Bindung ionisch?
- (b) In Ionenkristallen aus Kalium (Ionisationsenergie $I_K = 4.34 \text{ eV}$) und Chlor (Elektronenaffinität $EA_{Cl} = -3.62 \text{ eV}$) beträgt $d_G = 2.67 \text{ \AA}$. Wie groß ist die Energie, die benötigt wird, um die Ionen zu bilden? Wie groß ist die potenzielle Energie der Anziehung zwischen den als punktförmig angesehenen Ionen in d_G ? Der gemessene Wert für die Dissoziationsenergie E_D^{KCl} beträgt 4.49 eV , wie groß ist der berechnete, wenn Abstoßungsenergien vernachlässigt werden? Wie hoch ist die Abstoßungsenergie in d_G ?