

**14)** Berechnen Sie mithilfe der Slaterschen Regeln die 1. Ionisationspotentiale der Atome Li bis Ne. Die experimentell gefundenen Werte sind 5.39, 9.32, 8.30, 11.26, 14.54, 13.61, 17.42, 21.46 eV. Berechnen Sie die Größen zuerst in atomaren Einheiten und rechnen dann nach eV um. Die Werte in atomaren Einheiten sind hilfreich bei späteren Aufgaben zur Aufstellung von AO-MO-Niveauschemata.

Die Slaterschen Regeln kann man wie folgt formulieren: Die AOs werden in Schalen eingeteilt

$$(1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), \dots$$

Die Orbitalenergien sind gegeben als

$$\epsilon = -\frac{1}{2} \frac{Z_{eff}^2}{n^2} = -\frac{1}{2} \frac{(Z - S)^2}{n^2}$$

wobei die Abschirmkonstante  $S$  einer Schale sich folgendermaßen berechnet:

- (a) Elektronen in einer weiter außen liegenden Schale tragen zu  $S$  nichts bei.
- (b) Elektronen in der gleichen Schale tragen 0.35 (0.30 für  $1s$ ) zu  $S$  bei.
- (c) Elektronen in den unmittelbar tieferen Schalen tragen 0.85 (für  $d$  und  $f$  Elektronen 1.00), Elektronen in noch tieferen Schalen 1.00 zu  $S$  bei.

Zusatz:

Erstellen Sie eine Tabelle aller Orbitalenergien ( $\epsilon_{1s}, \epsilon_{2s}, \epsilon_{2p}$ ) (in atomaren Einheiten) von H bis Ne. Merken Sie sich die Energien "fürs Leben" (zumindest die Größenordnung).

**15)** Gegeben sind für ein Molekül A-B zwei orthogonale Orbitale  $\varphi_1, \varphi_2$ . Stelle die Schrödingergleichung  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  (mit  $\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$ ) in dieser Basis in der Matrixform  $\underline{H} \cdot \underline{c} = E \cdot \underline{c}$  dar. Ableiten der Matrixform: (1)  $E$  berechnen und (2)  $E$  nach  $c_1$  und  $c_2$  ableiten und Null setzen; (3) umformulieren zur Matrixform.

Bestimme die Eigenwerte von  $\underline{H}$ .

Nimm an, dass der Unterschied von  $H_{11}$  und  $H_{22}$  viel größer als das Außerdiagonalelement  $H_{12}=H_{21}$  ist. Gib Eigenwerte und Eigenvektoren in einfacher genäherter Form an und diskutiere das Ergebnis.

Hilfe: Nimm an, dass  $H_{11} > H_{22}$ ,  $H_{12} > 0$ , und setze  $H_{11} - H_{22} = 2D$ ,  $H_{12} = d$ . Für  $D \gg d$  gilt  $\sqrt{D^2 + d^2} = D\sqrt{1 + \frac{d^2}{D^2}} \approx D(1 + \frac{d^2}{2D^2}) = D + \frac{d^2}{2D}$ .

**16)** Zeichne ein AO-MO-Niveauschema für homonukleare Moleküle der zweiten Reihe des Periodensystems. Skizziere AO-Niveaus mit AO-Symbolen ( $1s$ , etc.; Orbitalenergien siehe frühere Aufgabe) und Molekülsymmetrie-Symbolen ( $1\sigma_g$ , etc.); dazwischen die MO-Niveaus mit Symbolen (AO-Herkunft, Molekülsymmetrie, Bindungscharakter).

Beachte:

- (1) Betrag der Antibindung ist etwas stärker als Betrag der Bindung.
- (2)  $\sigma$ -Wechselwirkung ist stärker als  $\pi$ -Wechselwirkung.
- (3)  $s - p$ -Mischung stabilisiert tieferes und destabilisiert höheres Niveau gleicher Symmetrie.
- (4) Energieschema für die AO-Orbitalenergien mit zumindest richtigen relativen Energien !!!