

4.5. MO-Koeffizienten und Energie

$$\Psi_k = \sum_j c_{kj} \chi_j \quad \text{LCAO – Ansatz}$$

$$E_k = \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle \quad \text{Energieerwartungswert für normierte MO}$$

Durch Anwendung des Variationsprinzip HMO-Gleichungen abgeleitet

E_k mit dazugehörigen Koeffizienten c_{kj} werden erhalten

$$E_k = \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle = \sum_i \sum_j c_{ik} c_{jk} \underbrace{\langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle}_{\substack{= \beta_{ij} \text{ für } i,j \text{ benachbart} \\ = 0 \text{ für } i,j \text{ nicht benachbart} \\ = \alpha_i \text{ für } i = j}}$$

$$E_k = \sum_j c_{kj}^2 \alpha_j + \sum_{i \neq j}^{\text{Bindg}} c_{ki} c_{kj} \beta_{ij} = \sum_j c_{kj}^2 \alpha_j + 2 \sum_{i < j}^{\text{Bindg}} c_{ki} c_{kj} \beta_{ij}$$

Gesamtenergie

$$E_\pi = \sum_k n_k E_k = \sum_j \left(\underbrace{\sum_k n_k c_{kj}^2}_{q_j} \right) \alpha_j + 2 \sum_{i < j}^{\text{Bindg}} \left(\underbrace{\sum_k n_k c_{ki} c_{kj}}_{p_{ij}} \right) \beta_{ij}$$

$$E_\pi = \sum_j q_j \alpha_j + 2 \sum_{i < j} p_{ij} \beta_{ij}$$

\downarrow
Ladung

\downarrow
Bindungsordnung

Einschub: Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion

Wahrscheinlichkeit(sdichte), ein Elektron im Orbital ψ_k am Ort r anzutreffen

LCAO-Ansatz:

$$W_k(r) = |\psi_k(r)|^2 = \sum_i \sum_j c_{ki} c_{kj} \underbrace{\chi_i^*(r) \chi_j(r)}_{\substack{\text{r-Abhängigkeit in den AO -Ansatz} \\ \text{Wichtungskoeffizienten für Paare von AO}}}$$

$$\begin{aligned} \chi_i^*(r) \chi_j(r) &= |\chi_i(r)|^2 \delta_{ij} \rightarrow = 1 \quad (i = j) \\ &= 0 \quad (i \neq j) \quad \text{zero differential overlap} \end{aligned}$$

Wahrscheinlichkeit(sdichte), irgendeines der N_π Elektronen am Ort r anzutreffen

$$W(r) = \sum_k n_k W_k(r) = \sum_j \left(\sum_k n_k c_{kj}^2 \right) \chi_j^*(r) \chi_j(r) = \sum_j q_j |\chi_j(r)|^2$$

π -Elektronenpopulation
am Atom j

Integration über den gesamten Raum:

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(r) dr = N_\pi = \sum_j q_j \underbrace{\int |\chi_j(r)|^2 dr}_{\substack{=1 \\ \text{normiert}}} = \sum_j q_j$$

Die Summe der π -Elektronenpopulation der Atome ist gleich der Zahl der π -Elektronen im Molekül.

$$N_\pi = \sum_j q_j$$

Reine π -Elektronen-Kohlenwasserstoffe (alle Atome gleich):

$$E_{\pi} = \alpha N_{\pi} + 2\beta \sum_{i<j}^{\text{Bindg.}} p_{ij} \quad \text{mit} \quad N_{\pi} = \sum_j^{\text{Atome}} q_j$$

Beispiele: Benzen und Cyclopentadienylanion (CPA)

alle Atome und alle Bindungen sind gleich

$$E_{\pi} = \alpha N_{\pi} + 2\beta p N_{\text{Bindg}}$$

Benzen: Alle Ladungsordnungen sind gleich $q=1$.

$$E_{\pi} = 6\alpha + 12\beta p$$

aus der Summe der Orbitalenergien:

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

$$\text{Vergleich: } 12\beta p = 8\beta \quad p=2/3$$

Interessant: Die Bindungsordnung ist größer als der Mittelwert aus Einfach (0) und Doppelbindung (1).

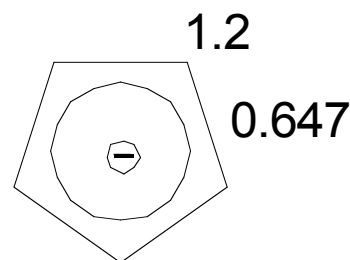
Cyclopentadienylanion (CPA)

5 Zentren, 6 π -Elektronen ($N_{\pi}=6$)

$$q = N_{\pi}/N = 6/5 = 1.2$$

$$E_{\pi} = 6\alpha + 10\beta p = 6\alpha + 6.47\beta$$

$$\rightarrow p = 0.647$$



(aus Summe der Orbitalenergien)

$$\begin{array}{rcl} \text{Nettoladung} = \pi\text{-Elektronenpopulation} + \text{Rumpfladung} \\ -0.2 & = & -1.2 \quad + \quad 1.0 \end{array}$$

$$\text{Summe der Nettoladungen} = \text{Gesamtladung} = 5 \times (-0.2) = -1$$