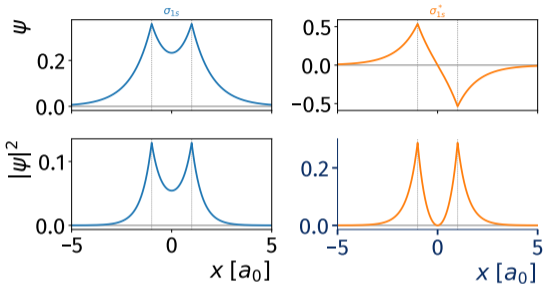


Zweiatomige Moleküle

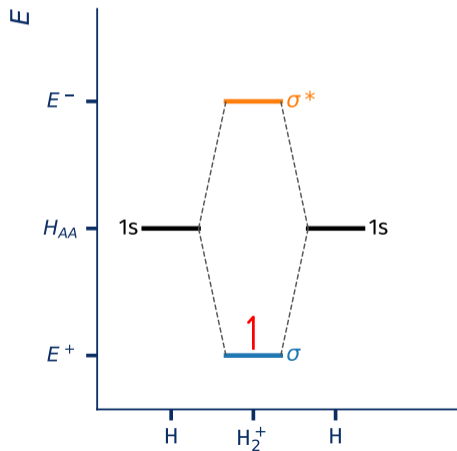
LCAO-Ansatz

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \quad (100)$$

$$\sigma_{1s} \propto \phi_A + \phi_B \quad \sigma_{1s}^* \propto \phi_A - \phi_B \quad (101)$$



$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \quad \sigma_{1s} \propto \phi_A + \phi_B \quad \sigma_{1s}^* \propto \phi_A - \phi_B \quad (102)$$



Orbital	Knotenebenen durch Achse	Rotationssymmetrie
σ	0	zylindrisch ($m = 0$)
π	1	einfach ($m = \pm 1$)
δ	2	vierfach ($m = \pm 2$)

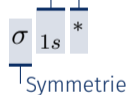
antibindend

- zusätzlicher Knoten senkrecht zur Achse (zwischen den Kernen)
- Elektronendichte zwischen Kernen reduziert

nicht-bindend

in etwa unveränderte Energie

Ursprungorbitale Anti-bindend



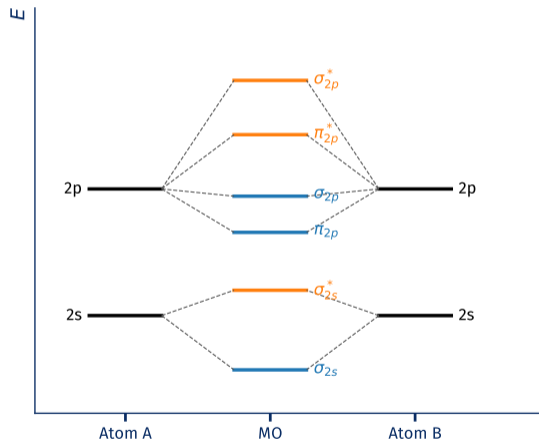
(103)

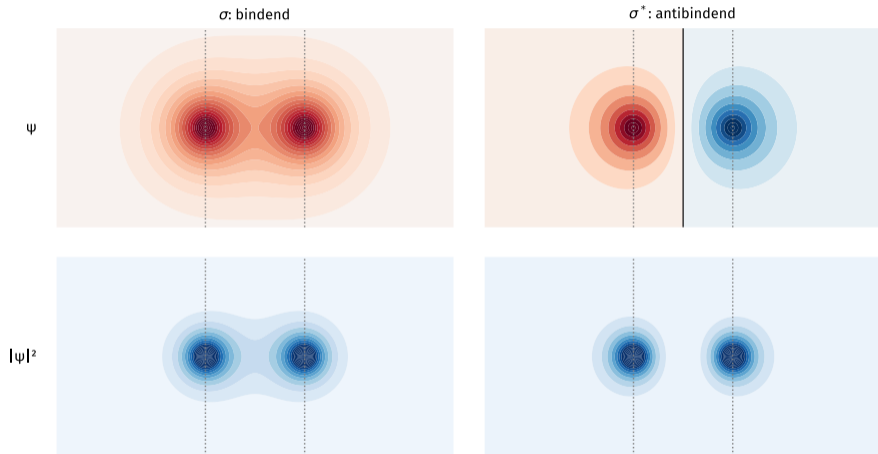
Erweiterung von H_2^+

- Zwei Kerne, viele Elektronen
- n AOs \rightarrow n Molekülorbitale

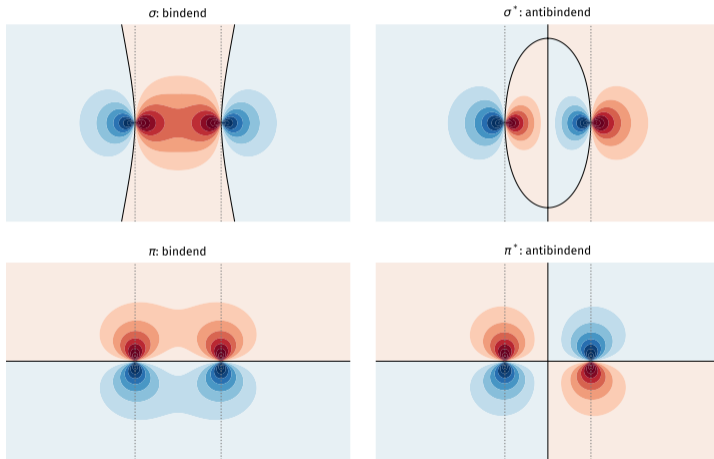
Aufbau-Prinzip in MOs

- MOs nach Energie besetzen
- Hund'sche Regel für entartete Orbitale



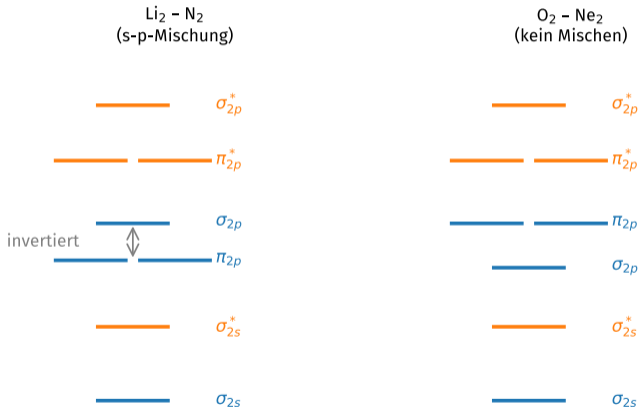


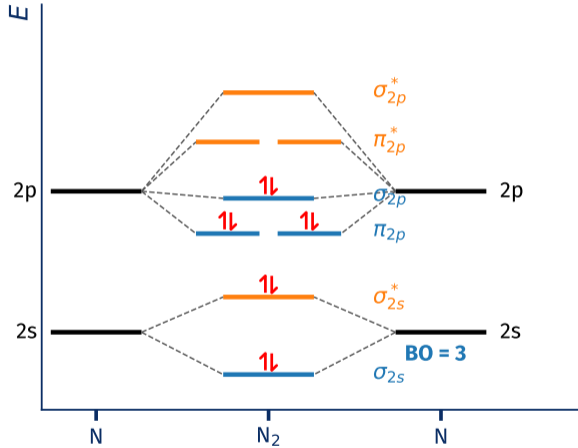
entlang Bindungsachse: σ ; nebeneinander: π



Nur Orbitale ähnlicher Energien kombinieren

s-p-Mischung nur bis N_2





$$BO = \frac{n_{\text{bind}} - n_{\text{antibindend}}}{2} \quad (104)$$

Interpretation

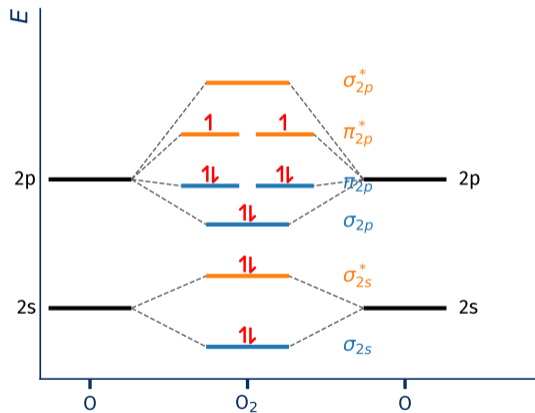
- $BO > 0$: Bindung stabil
- $BO = 0$: Molekül nicht stabil

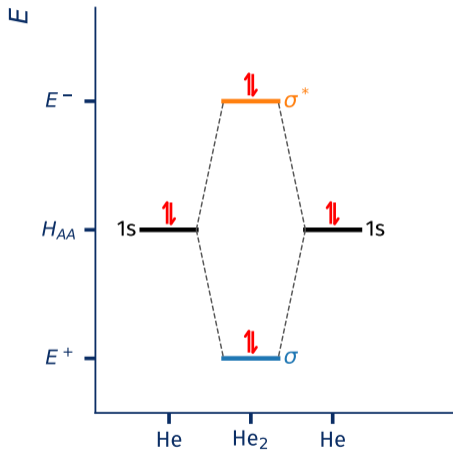
Lewis-Struktur

- alle Elektronen gepaart: falsch
- O=O

MO-Theorie

Hund'sche Regel für entartetes π_{2p}^*





Elektronenkonfiguration

- He: je $1s^2$
- Gemeinsam: $\sigma_{1s}^2 (\sigma_{1s}^*)^2$

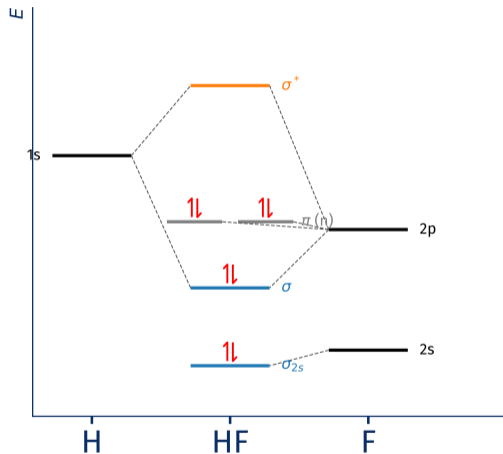
Bindungsordnung

$$\frac{n_b - n_a}{2} = \frac{2 - 2}{2} = 0 \quad (105)$$

He₂ nicht stabil

AO-Energien nicht gleich

- Elektron dichter bei elektronegativerem Atom
- Elektronegativer Atom: niedrigere AO-Energie



Photoionisation

- $h\nu + M \rightarrow M^+ + e^-$
- Messgröße: kinetische Energie der Elektronen: $E_{\text{kin}} = h\nu - IE_i$

Koopmans' Theorem

- Ionisierungsenergie \approx negative Orbitalenergie $IE_i \approx -\varepsilon_i$
- Näherung: keine Relaxation nach Ionisation