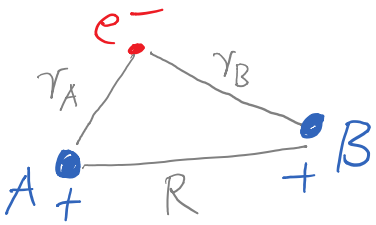
MO-Theorie

kleinstes Molekül: H_2^+:



$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

Wenn e nahe am Kern A:

$$\hat{\mathcal{H}} \approx \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A}}_{\mathcal{H} \text{ für H-Atom}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}}_{\text{Konstant für } R=R_{eq}}$$

↳ $\psi_e \in 1s_A, 2s_A, 2p_A \ldots$ H-Atomorbitale am Kern A

{Genauso für e nahe am Kern B}

LCAO-MO Ansatz: $\psi = \sum_{k=A,B} \sum_{i=1}^{N} c_i^k \phi_i^k$

ϕ_i^k: Atomorbital mit QZ i am Kern k

allgemeine (vereinfachte) Schreibweise: $\psi = \sum_i c_i \phi_i$

Variationsprinzip: Finde c_i, so daß E minimal wird

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int \psi^* \hat{\mathcal{H}} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau}$$

$$= \frac{\sum_{i,j} c_i c_j \overbrace{\int \psi_i^* \hat{\mathcal{H}} \psi_j \, d\tau}^{H_{ij}}}{\sum_{i,j} c_i c_j \underbrace{\int \psi_i^* \psi_j \, d\tau}_{S_{ij}}}$$

- c_i als reel angenommen
- S_{ij} $(i \neq j) \neq 0$ da an unterschiedlichen Kernen (Überlapp-Integral)

Variationsprinzip

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} \overset{!}{=} 0 \qquad \text{für alle } k = 1 \dots N$$

$$0 = \frac{\sum_j c_j H_{kj} + \sum_i c_i H_{ik}}{\sum_{ij} c_i c_j S_{ij}} - \frac{\left(\sum_j c_j S_{kj} + \sum_i c_i S_{ik}\right) \sum_{ij} c_i c_j H_{ij}}{\left(\sum_{ij} c_i c_j S_{ij}\right)^2}$$

$$= \frac{1}{\sum_{ij} c_i c_j S_{ij}} \left\{ \sum_j c_j H_{kj} + \sum_i c_i H_{ik} - \underbrace{\frac{\sum_{ij} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{ij} c_i c_j S_{ij}}}_{E} \left(\sum_j c_j S_{kj} + \sum_i c_i S_{ik} \right) \right\}$$

$$= \frac{1}{\sum_{ij} c_i c_j S_{ij}} \left\{ \sum_j c_j \left(H_{kj} - E S_{kj}\right) + \sum_i c_i \left(H_{ik} - E S_{ik}\right) \right\}$$

$$\Rightarrow \quad \sum_i c_i \left(H_{ik} - E S_{ik}\right) = 0 \qquad \sum_j c_j \left(H_{kj} - E S_{kj}\right) = 0$$

Lineares Gleichungssystem

$$\det \left| \tilde{H} - E \tilde{S} \right| = 0$$

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & & & \\ \vdots & & & \\ H_{N1} & \dots & \dots & H_{NN} \end{pmatrix}$$

Für homoatomares 2-atomiges Molekül $A-B$ mit je einem Atomorbital $(N=2)$

$H_{11} = H_{AA} = H_{BB} = H_{22} = \alpha$ (Coulomb-Integral)

$H_{12} = H_{AB} = H_{21} = H_{BA} = \beta$ (Resonanz-Integral)

$S_{AA} = S_{11} = S_{BB} = S_{22} = 1$ normierte Atomorbitale

$S_{AB} = S_{BA} = S_{12} = S_{21} = S$ (Überlapp Integral)

Energie-Niveaus

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$\alpha^2 - 2\alpha E + E^2 - \beta^2 + 2\beta ES - E^2 S^2 = 0$$

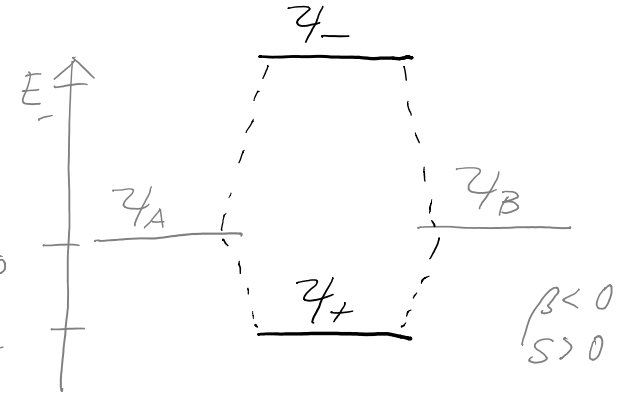
$$(1 - S^2)E^2 + (2\beta S - 2\alpha)E + (\alpha^2 - \beta^2) = 0$$

$$E_{1/2} = \frac{-(2\beta S - 2\alpha) \pm \sqrt{(2\beta S - 2\alpha)^2 - 4(1 - S^2)(\alpha^2 - \beta^2)}}{2(1 - S^2)}$$

$$E_{1/2} = \frac{-\beta S + \alpha \pm \sqrt{\beta^2 S^2 - 2\beta S\alpha + \alpha^2 - \alpha^2 + \beta^2 + S^2\alpha^2 - S^2\beta^2}}{(1 - S^2)}$$

$$= \frac{-\beta S + \alpha \pm (\beta - S\alpha)}{(1 - S)(1 + S)}$$

$$\rightsquigarrow \boxed{E_\pm = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}}$$



für E_+: $\psi_+ = N(\phi_A + \phi_B)$

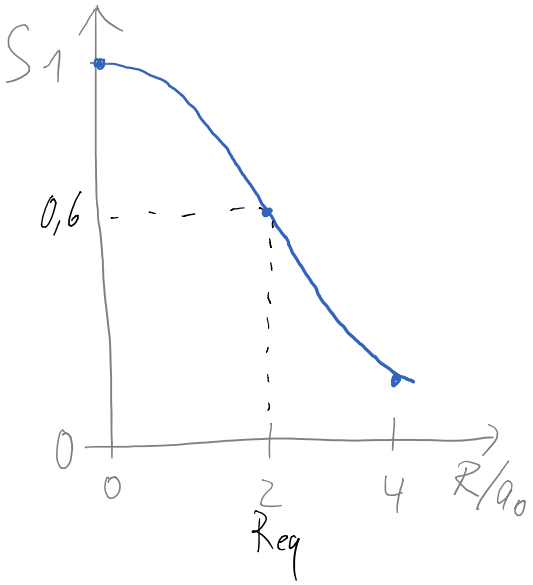
für E_-: $\psi_- = N(\phi_A - \phi_B)$

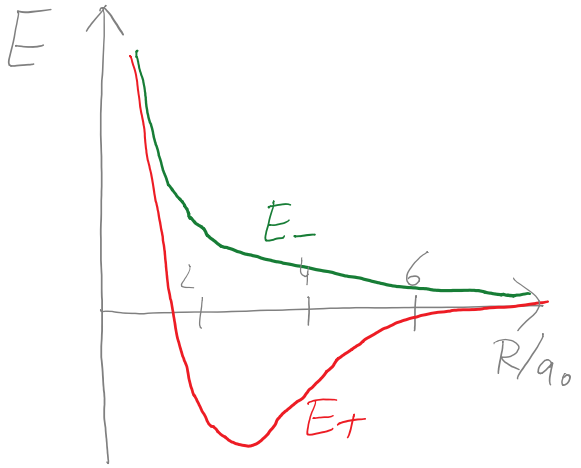
$$N = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

H2+ Molekül

1s – Atomorbitals: $1s_A = \frac{e^{-r_A/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$, $1s_B = \frac{e^{-r_B/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$

a_0: Bohr-Radius $= 5.29 \cdot 10^{-11}\,m = 52{,}9\,pm$





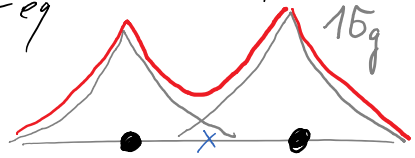
mit diesem einfachen Ansatz (nur 1s-Orbitale):

$R_{eq} = 130\,pm$, $E_{eq} = 170\,\frac{kJ}{mol}$

Experimentelle Werte:

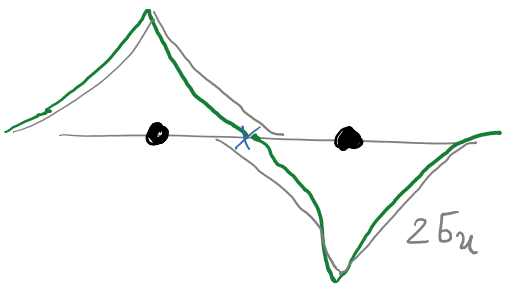
$R_{eq} = 106\,pm$, $E_{eq} = 255\,\frac{kJ}{mol}$

$\psi_1 = 1s_A + 1s_B$



Symmetrisch bei Punktspiegelung g (gerade)

$\psi_2 = 1s_A - 1s_B$



u (ungerade)

e^- im $1\sigma_g$ MO: e-Konfiguration $1\sigma_g^1$

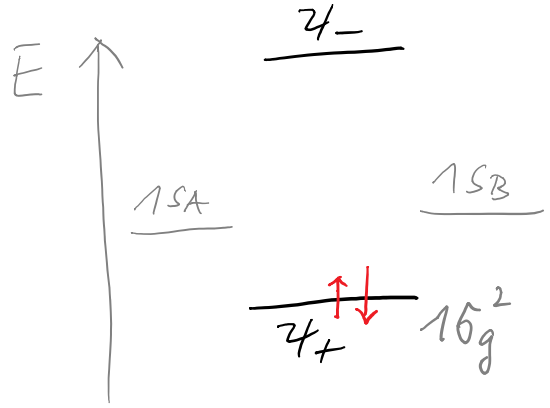
H2 Molekül

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}}\right)$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

$$\psi(1,2) = \underbrace{\psi(1)\cdot\psi(2)}_{\text{Ortswellenfkt}} \cdot \underbrace{\chi(1,2)}_{\text{Spinwellenfkt.}}$$

Fermionen: $\rightsquigarrow \psi(1,2) = -\psi(2,1)$



ψ_+ symmetrisch

$\rightsquigarrow \psi(1,2)$ symmetrisch

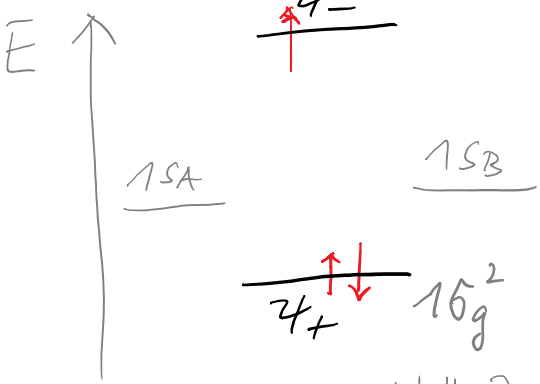
$\rightsquigarrow \chi(1,2)$ antisymmetrisch

$$\chi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\}$$

Singulett-Zustand

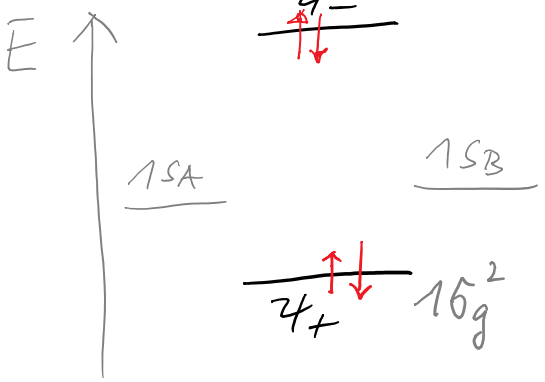
$S = 0$ $(m_s = 0)$

He_2^+



$S = 1/2$ Dublett-Zustand $1\sigma_g^2 2\sigma_u^1$

He_2

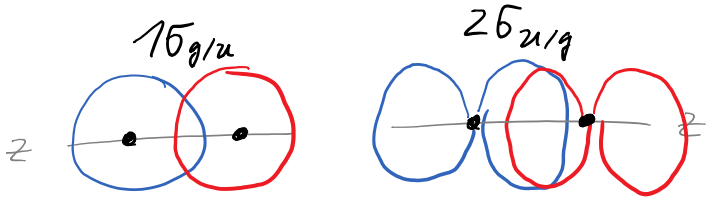


nicht stabil da $E > 2E(He)$

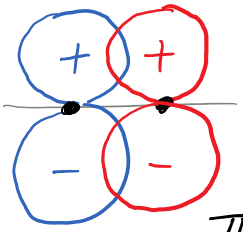
Homoatomare 2-atomige Moleküle

(2. Periode) 2s & 2p als Valenz-Orbitale

σ-Orbitale: $2s_A$ & $2s_B$, $2p_z^A$ & $2p_z^B$



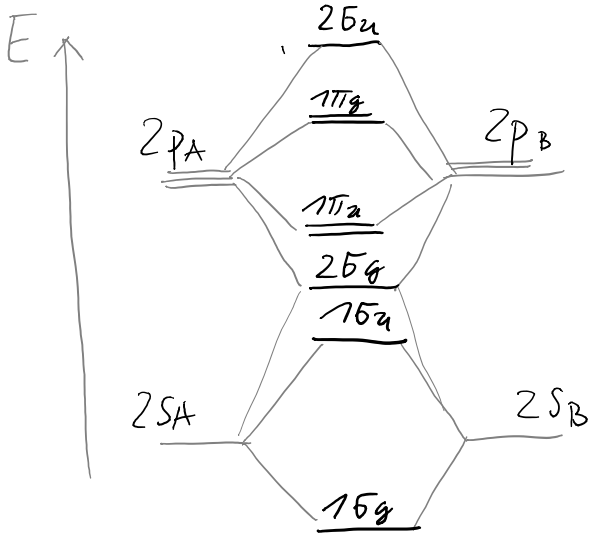
π-Orbitale



$2p_x^A$ & $2p_x^B$

$2p_y^A$ & $2p_y^B$

$\pi_{u/g}$



Beispiel O_2:

16 e^-, davon 4 e^- in $1s_A$/$1s_B$

12 e^- in MOs aus 2s, 2p:

Konfiguration: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$

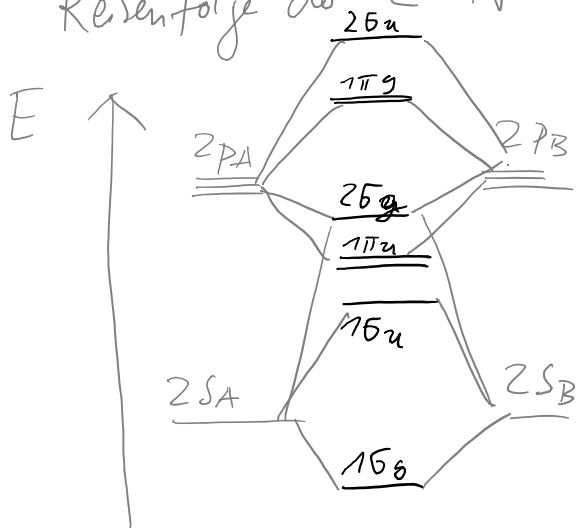
2 Orbitale mit je 1 e^-

Hund'sche Regel S=1

Triplett-Zustand

jedoch sehr einfache NäSecny (ohne e-e WW)

↝ Reihenfolge der E-Niveaus anders als bei N_2:



Beispiel N_2:

14 e^- (4 e^- in 1s AO)

Konfiguration: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$

alle ganz gefüllten Orbitale S=0 L=0

→ Singulett-Zustand

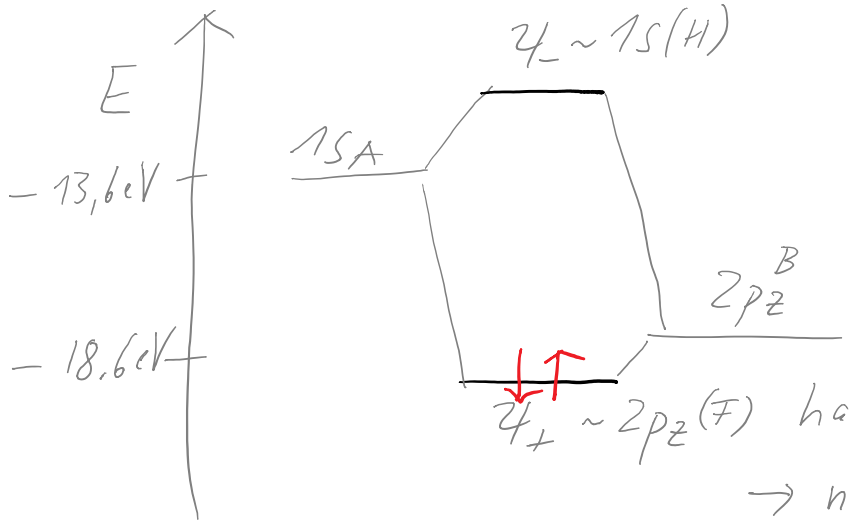
Heteroatomare 2-atomige Moleküle

E der AO sind nicht mehr gleich (für A & B)

⇝ MO nicht mehr 50/50 Mischungen

Bsp HF 1s(H), $2p_z$(F)

H: $1s^1$ F: $1s^2, 2s^2, 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$



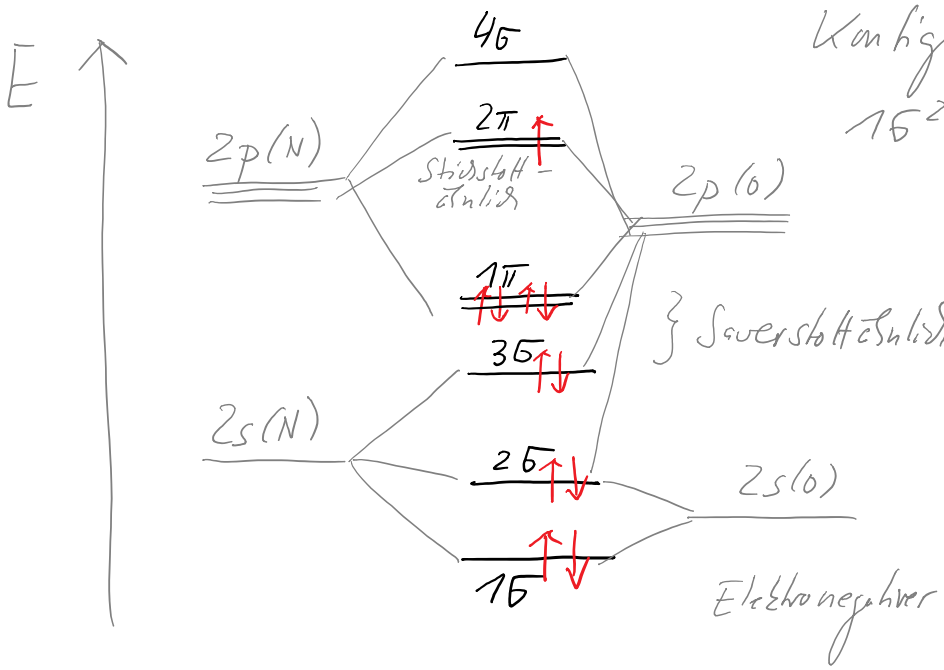
hauptsächlich auf F lokalisiert

→ negative Partialladung auf F

Bsp: NO

$^7N: 1s^2 \underline{2s^2 2p^3}$ 2s(N), 2p(N)

$^8O: 1s^2 \underline{2s^2 2p^4}$ 2s(O), 2p(O)



Konfiguration:

$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1$

S = ½ Radikal (Doublett)

Reaktiv, Halbwertszeit in Zellen 1s

$^{\bullet}NO + O_2^{\bullet-} \rightarrow ONOO^-$

Peroxynitrit Ion

Molekulare Termsymbole

Suche vereinfachte Schreibweise für Elektronenkonfiguration, die für die Spektroskopie wichtige Eigenschaften beinhaltet

Wichtig dafür sind der Gesamtbahndrehimpuls $\vec{L}$ und der Gesamtspin $\vec{S}$ aller Elektronen und die Symmetrie des MO

Bahndrehimpuls eines einzelnen Elektrons i

$\vec{l_i}$ (Vektor) charakterisiert durch Quantenzahlen

$l_i = 0, 1, 2 \ldots$

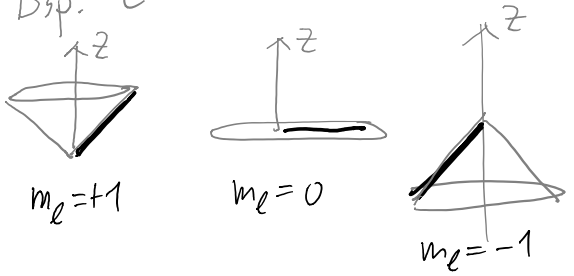
Betrag $|\vec{l_i}| = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$

$m_{l_i} = -l_i, -l_i+1 \ldots + l_i$

z-Komponente von $l_{iz} = m_{l_i} \cdot \hbar$ in Richtung von $\vec{R}$

Achsen-QZ $\lambda_i = |m_{l_i}| \in \{0, 1, \ldots l_i\}$

Bsp. $l = 1$



λ	0	1	2	3	...
Molekül-Terme	σ	π	δ	φ	
Atom-Terme	s	p	d	f	

Gesamtbahndrehimpuls $\vec{L}$ aller Elektronen

$\vec{L} = \sum_i \vec{l_i}$ kompliziert, da normalerweise nicht $\parallel$

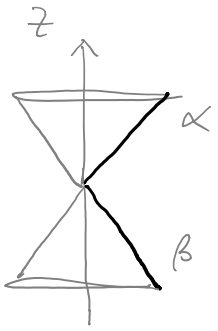
$M_L = \sum_i m_i$ einfach, da nur Zahlen

$\Lambda = \sum_i \lambda_i$

Λ	0	1	2	3
	Σ	Π	Δ	Φ

Gesamtspin

Spin eines einzelnen Elektrons i



$\vec{s_i}$ (Vektor)

Quantenzahlen

$s_i = 1/2$ für Elektron

{Betrag $|\vec{s_i}| = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar$}

$m_{s_i} = +1/2\ (\alpha),\ -1/2\ (\beta)$

{z-Komponente von $\vec{s}$}

Gesamtspin $\vec{S}$ aller Elektronen

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s_i} \quad \text{(Vektor)}$$

$$M_S = \sum_i m_{s_i} \quad \text{(Skalar)}$$

QZ:

$S \in \{0, 1/2, 1, 3/2, 2 \ldots\}$

$M_S \in \{-S, -S+1 \ldots +S\}$

Multiplizität (Entartungsgrad)

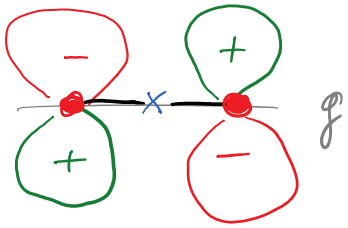
$2S+1$

S	0	1/2	1
	Singulett	Dublett	Triplett

Weiterhin für elektronische Anregung wichtig:

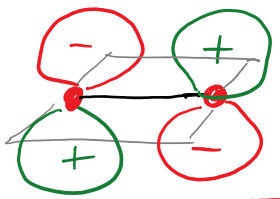
Parität (Spiegelung am Symmetrie-Zentrum von homoatomaren 2-atomigen Molekülen)

g/u

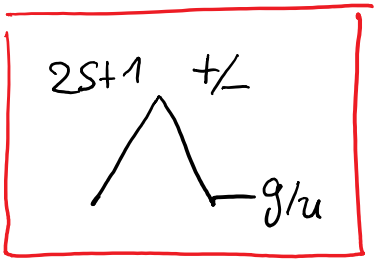


Spiegelung an Ebene

+/−



Termsymbol



Beispiele

H_2 $1\sigma_g^2$ → Abgeschlossene Schale ⇝ $S=0$ $2S+1=1$ Singulett
$L=0 \rightsquigarrow M_L=0$ Σ

$^1\Sigma_g^+$

Li_2 genauso, da alle Orbitale voll besetzt
$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2$

B_2 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^2$
$S=0$, $M_L=0$ — 2 einfach besetzte Orbitale

$m_\ell = \pm 1$, $m_s = \pm 1/2$ → $M_L \in \{-2,0,2\}$, $M_S \in \{-1,0,1\}$

M_L \ M_S	1	0	−1
2	$1\alpha, 1\alpha$	$1\alpha, 1\beta$	$1\beta, 1\beta$
0	$1\alpha, -1\alpha$	$1\alpha, -1\beta$	$1\beta, -1\beta$
−2	$-1\alpha, -1\alpha$	$-1\alpha, -1\beta$	$-1\beta, -1\beta$

Verboten wegen Pauli-Prinzip!

$M_L = \pm 2 \rightsquigarrow \Delta$ $M_S = 0 \rightsquigarrow 2S+1=1$ → $^1\Delta$

$M_L = 0 \rightsquigarrow \Sigma$ $M_S = 0 \rightsquigarrow 2S+1=1$ → $^1\Sigma$

$M_L = 0 \rightsquigarrow \Sigma$ $M_S = -1, 0, +1 \rightsquigarrow 2S+1=1$ → $^3\Sigma$

3 mögliche Zustände ! Hund'sche Regel → max. S

Grundzustand ist $^3\Sigma_g^-$

π_u^x (−) π_u^y (+)

$u \times u = g$
$(-)\times(+) = (-)$

genauso O_2 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$

$^3\Sigma_g^-$

$g \times g = g$

Auswahlregeln für elektronische Anregung

$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ (wie m_ℓ für Atom)

Drehimpuls-Erhaltung

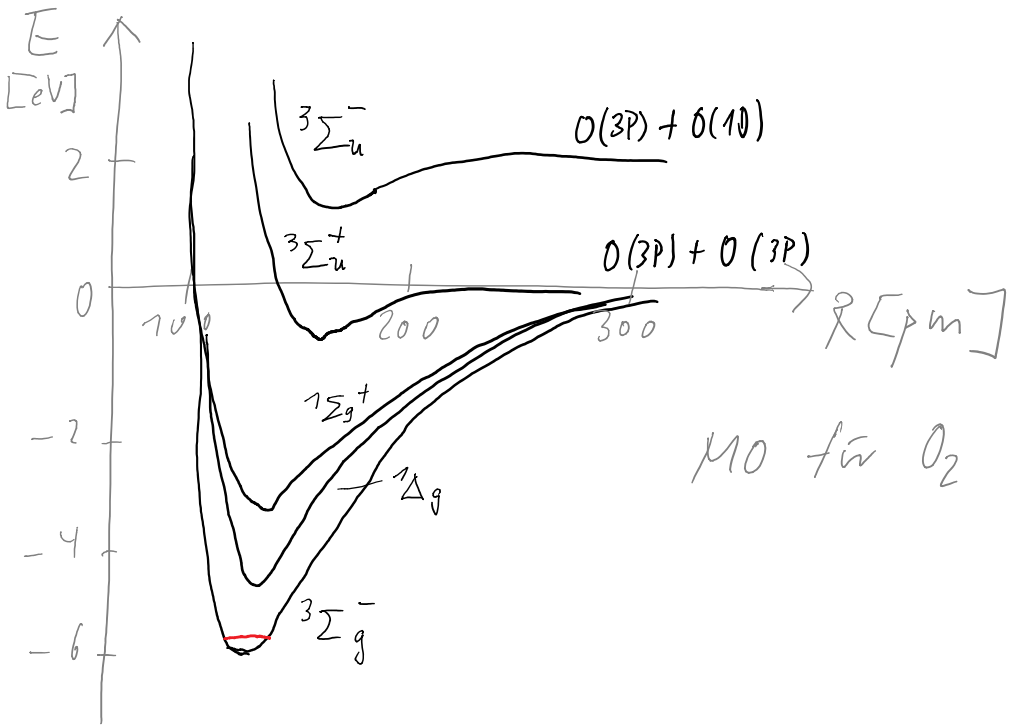
m_ℓ (Photon) $= \pm 1$

$\Delta S = 0$ Spin-Erhaltung

$\Delta M_S = 0$

$u \leftrightarrow g$
$+ \leftrightarrow +$
$- \leftrightarrow -$
} Laporte-Regeln $\int \psi_g^* \hat{\mu} \psi_u \, d\tau \neq 0$

$\Sigma \rightarrow \Sigma$ nur mit $\hat{\mu}_z$



MO für O_2

Angeregte Zustände

$^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_u^-$

$(1\pi_g^x)^2$ $(1\pi_g^x)^1 (1\pi_g^y)^1$ $S=0$ $\Lambda=0$ $(1\pi_u)^1 (1\pi_g^x)^2 (1\pi_g^y)^1$