

5. Klassifizierung molekularer Orbitale

Wir haben molekulare Orbitale
am einfachsten molekularen System
kennen gelernt, dem H_2^+ -Ion

und bereits eine Möglichkeit der
Klassifizierung kennen gelernt.

Erinnerung:

Die elektronischen molekularen Energieniveaus
(molekulare Potentiale (siehe Folie 1 24.5.16)

$E_n(R)$

werden durch die \times Hauptquantenzahl n

\times Die Drehimpulsquantenzahl l

\times die Projektionsquantenzahl λ gekennzeichnet

d.h.	$n=1$	$l=0$	$\lambda=0$	$1s\sigma$
	$n=2$	$l=0$	$\lambda=0$	$2s\sigma$
	$n=2$	$l=1$	$\lambda=0, 1$	$2p\sigma, 2p\pi$

Anschauliche Interpretation der elektronischen niederenergieigsten Molekülorbitale des H_2^+

$$\psi_{1s\sigma} \approx [\Phi_A(r_A) + \Phi_B(r_B)] \quad \text{bindend}$$

$$\psi \sim [\Phi_A(r_A) - \Phi_B(r_B)] \quad \text{repulsiv}$$

Es stellt sich heraus, dass der repulsive Zustand dem $2p\sigma$ entspricht.
(siehe später)

Als dies molekulare Orbitale werden als Fkt. von R betrachtet $E_n(R)$.

Frage: Was passiert für $R \rightarrow 0$?

In diesem Fall geht das H_2^+ Ion in ein He^+ Atom über

und es gilt:

$$\begin{array}{ccc} n \times \lambda & \longrightarrow & n l \quad He^+ \\ \text{molekulare} & & \text{atomare} \\ \text{Terme} & & \text{Terme} \end{array}$$

Zeige: Linke Hälfte des Korrelationsdiagramms

Andere Klassifizierung:

Manchmal ist es günstiger den Limes $R \rightarrow \infty$ zu betrachten, d.h. für H_2^+ :



Dann müssen wir uns fragen, wie die molekularen Energiezustände in die atomaren Energiezustände übergehen.

Im Fall der H_2^+ müssen die molekularen Energiezustände in die Energiezustände der H-Atome übergehen, d.h. $1s, 2s, 2p, \dots$

Umgekehrt können wir auch fragen, welche aus Molekülorbitale aus der Annäherung zweier atomarer Orbitale entstehen.

Einfaches Bsp.:

Aus der Annäherung zweier Wasserstoff
1s Orbitale, ~~den~~ entstehen 2 Molekül-
orbitale (unterschiedlicher Symmetrie)

$$\psi_{MO} \sim \left[\Phi_A(r_A) \pm \Phi_B(r_B) \right]$$

Klassen Sie ~~die~~

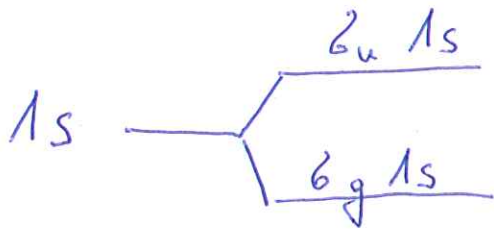
Diese kennen Sie bereits und diese
Zustände wurden bisher mit
 $\psi_{1s\sigma} \sim \Phi_A(r_A) + \Phi_B(r_B)$

$$\psi_{2p\sigma} \sim \Phi_A(r_A) - \Phi_B(r_B)$$

bezeichnet.

In unserer neuen Klassifizierung werden
diese Zustände λm_l bezeichnet,
~~was~~ ~~mit~~ ~~den~~ ~~Quantenzahlen~~ ~~den~~

d.h.



wobei die Indizes u und g
~~gerade~~ ungerade / gerade Symmetrie
kennzeichnen

d.h. $\psi_g(\vec{r}) = + \psi_g(-\vec{r})$

$$\psi_u(\vec{r}) = - \psi_u(-\vec{r})$$

Symmetrieeigenschaft für Inversion
aller Koordinaten am Ursprung

Zusammenfassung

Vereinigtes Atom He^+	H_2^+ Molekülorbital n, l, λ	H_2^+ Molekülorbital λ, n, l	$H + H^+$ Näherung getrennte Atome
----------------------------	---	---	---------------------------------------

1s 1s σ $\sigma_g 1s$ 1s + 1s

2p 2p σ $\sigma_u 1s$ 1s - 1s

Zeige Korrelationsdiagramm!

Regeln für den Übergang von atomaren Wellenfunktionen
im ~~Modell~~ ^{des} vereinigten Atoms über molekulare Orbitale

In den atomaren Wellenf. in der Näherung getrennter

Atome: (1) $\lambda = l_{max}$ unabhängig von l
 n, l können sich aber ändern

(2) Parität ist unabhängig vom Kernabstand

d.l. gerade / ungerade Zustände der vereinigten
Atome gehören gerade / ungerade
Molekülorbitale über

Parität der Molekülorbitale zu $n \ell \lambda$
Schreibweise: $\sim (-1)^\ell$

d.l. $1s \ell$ mit gerader Parität
 $2p \ell$ mit ungerader Parität

Parität der Molekülorbitale zu $\lambda_{g/u}$ und
Schreibweise: Index g/u

Bsp.: $2g 1s$
 $2u 1s$

6. Mehrelektronensysteme oder das Periodensystem der Elemente der Moleküle

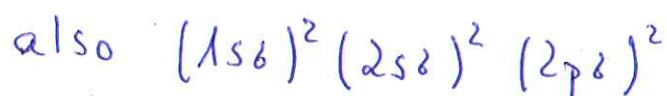
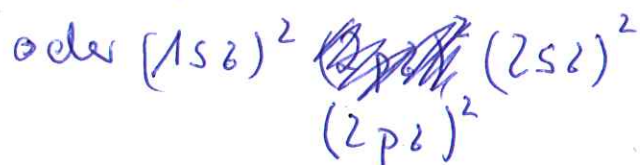
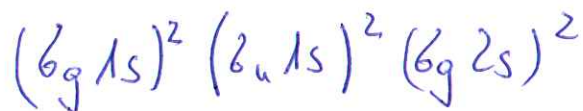
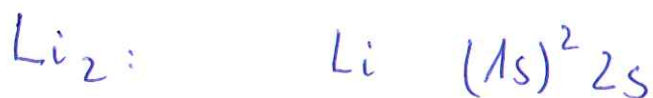
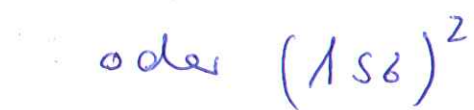
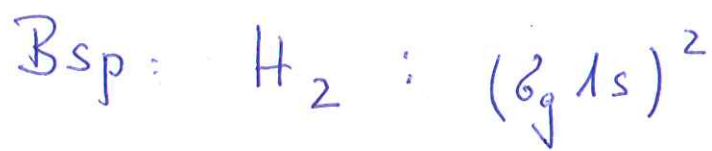
Ausgangspunkt:

1- Elektronenzustände im 2-Zentren-Potential, wie wir sie für H_2^+ hergeleitet haben.

Beschränkung sukzessive der 1-Elektronenzustände unter Beachtung des Pauli-Prinzips

Energetische Reihenfolge der molekularen Orbitale aus Korrelationsdiagramm

Energetische Reihenfolge beim Gleichgewichtsabstand R_0 des Moleküls bestimmt die Besetzung



Besetzung von Molekülorbitalen:

$\sigma_g : 2\text{-fach} \uparrow\downarrow$

$\sigma_u : 2\text{-fach} \uparrow\downarrow$

$\pi_u : 4\text{-fach} \lambda = |\pm 1| \text{ und je } \uparrow\downarrow$

$\sigma_g : 2\text{-fach} \uparrow\downarrow$

$\pi_g : 4\text{-fach}$

$\delta_g : 4\text{-fach} \lambda = |\pm 1| \text{ und je } \uparrow\downarrow$
 $\lambda = |\pm 2| \text{ und je } \uparrow\downarrow$

7. Vibration und Rotation zweiatomiger Moleküle

Bisher: elektronische Zustände von Molekülen,
molekulare ~~Elektronen~~ Potentiale

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_{R_A} - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_{R_B} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{r_i} + V(\dots) \right] \Psi(R_A, R_B, r_i) = E \Psi(R_A, R_B, r_i)$$

Ψ : Wellenfunkt. für Kerne und e^-

dann: Vernachlässigung der kinetischen

Energie der Kerne:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{r_i} + V(R, r_i) \right] \Psi_e(R, r_i) = E(R) \Psi_e(R, r_i)$$

Ψ_e : elektronische Wellenfunktion

$E(R)$ molekulare Potentiale, molekulare elektronische Energie, abhängig vom Abstand der Kerne.

geht: Wir gehen zurück zur vollen
Schrödinger-Gleichung und
berücksichtigen die kinetische
Energie der Kerne

Heizn: $\Psi(R_A, R_B, r_i) = \chi_K(R_A, R_B) \psi_e(R, r_i)$

Separationsansatz ↑ ↑
 Kern Elektronen

$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_{R_A} - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_{R_B}}_{K_K} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{r_i} + V(R, r_i) \right] \Psi = E \Psi$$

~~$-\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_{R_A}$~~ K_K K_e

$$[K_K + K_e + V(R, r_i)] \chi_K \psi_e$$

$$= [K_K + \underbrace{E(R)}_{\substack{\uparrow \\ \text{molekulares} \\ \text{Potential}}}] \chi_K \psi_e = E \chi_K \psi_e$$

d.h. $[K_K + E(R)] \chi_K \psi_e = E \chi_K \psi_e$

χ_K : Kernwellenfunktion

Nun betrachten wir K_K etwas genauer:

$$K_K = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A + \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_B$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2(M_A+M_B)} \Delta_{R_{SP}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R$$

↑
kin. Energie
des Schwerpunktes

↑
kin. Energie
der Relativbewegung

$$\vec{R}_{SP} = \frac{M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B}{M_A + M_B}$$

$$\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$$

$$\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$$

Wir sind nur an der inneren Energie der Moleküle und deren energetische Struktur interessiert, deshalb können wir die Schwerpunktsbewegung eliminieren (setzen uns in ein Koordinatensystem, das seinen Ursprung im SZ hat!

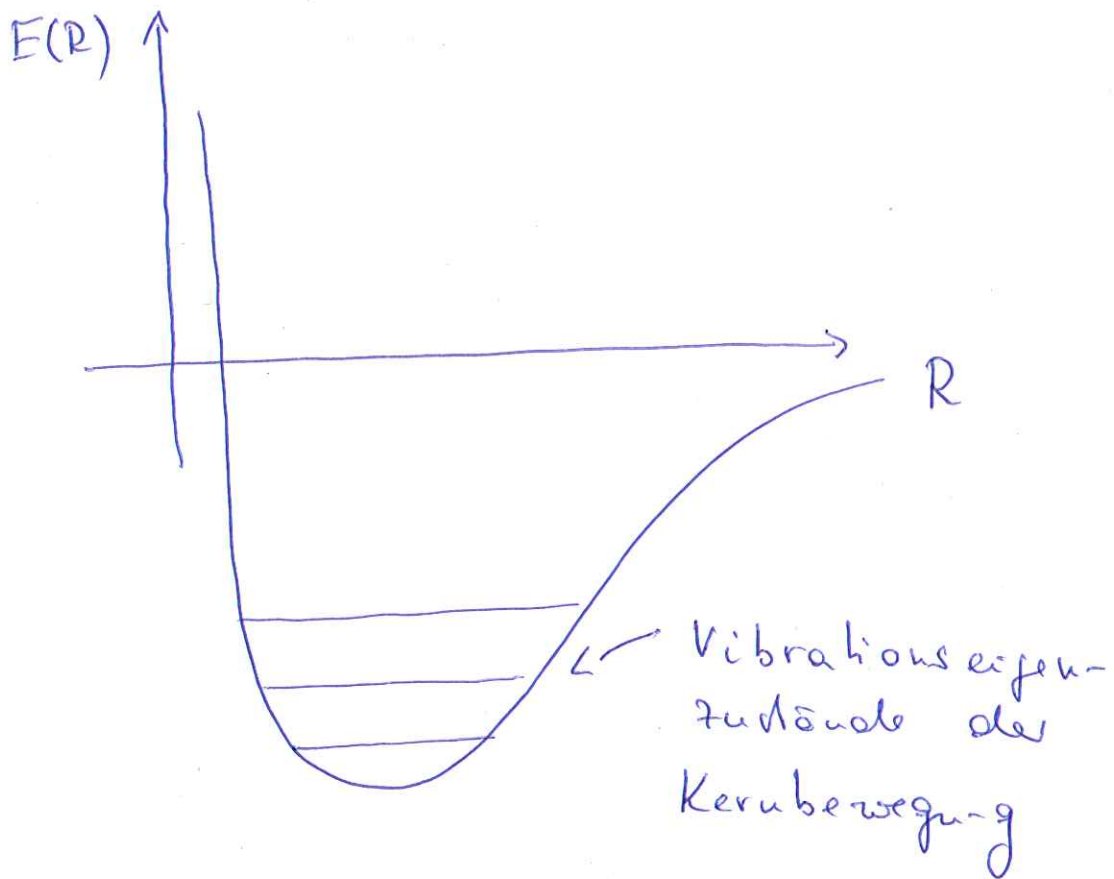
$$\text{d.h.} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + E(R) \right] \chi_{K_e} \psi_e = E \chi_K \psi_e$$

nun: $\nabla_R^2 \Psi_e(R, r_i)$ und $\nabla_R \Psi_e(R, r_i)$
vernachlässigen!

Born-Oppenheimer Näherung!

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + E(R) \right] \chi_K(R) = E \chi_K(R)$$

↑
effektives Potential für
die Relativbewegung der
Kerne ist durch das
elektronische Molekulare
Potential gegeben!



zusätzlich Rotation!

Formal:

Schrödinger-Gleichung für die Relativbewegung des Kernes:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + E(R) \right] \chi(\vec{R}) = E \chi(\vec{R})$$

Standardverfahren zur Separation von Winkel und Radialteil der Wellenfunktionen

$$\chi(R, \vartheta, \varphi) = R^{-1} f(R) g(\vartheta, \varphi)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hbar^2 \vec{J}^2}{2\mu R^2} + E(R) - E \right] R^{-1} f g \stackrel{!}{=} 0$$

$$\text{hier: } \vec{J}^2 = - \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

$$\text{es gilt: } \vec{J}^2 Y_{j, m_j}(\vartheta, \varphi) = j(j+1) Y_{j, m_j}$$

d.h. wir können $g = Y_{j, m_j}$ setzen
und erhalten

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \left(\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) \right) + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R^2} + E(R) - E \right] R^{-1} f \stackrel{!}{=} 0$$

Term: $\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}$

Rotationsenergie des Moleküls:

$R \approx R_0$ Gleichgewichtsabstand

d.h. $E_{\text{rot}}(J) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2}$

Interpretation: Klassisch: $E_{\text{rot}} = \frac{\vec{J}^2}{2I}$

$$I = \mu R_0^2$$

$$\langle \vec{J}^2 \rangle = \hbar^2 J(J+1)$$

Häufig schreibt man:

$$E_{\text{rot}}(J) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} = B_e J(J+1)$$

mit $B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$ Rotationskonstante!

d.h.
 $g=3$

Rotationsenergie wie auch

$g=2$

$g=1$

$g=0$

Zeige Typische Rotationskonstanten

Tabelle 9.5. Deutrodeuter

Zurück zur Radialgleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \left(\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) \right) + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R^2} + E(R) - E \right] R^{-1} f = 0$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R^2} + E(R) - E \right] f(R) = 0$$

Löse näherungsweise:

a) $R \approx R_0$

vernachlässige Zentrifugalterm

b) $E(R)$ in Taylor Reihe um R_0

$$E(R) \approx E(R_0) + \left. \frac{dE(R)}{dR} \right|_{R_0} (R - R_0)$$

||

0

@ Minimum

$$+ \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E(R)}{dR^2} \right|_{R=R_0} (R - R_0)^2 + \dots$$

Schwingung zweiatomiger Moleküle

d.h. $E(R) \approx E(R_0) + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 + \dots$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} + E(R_0) + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 - E \right] f(R) = 0$$

Definiere: $E := E(R_0) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} + E_{\text{Schwingung}}$

\downarrow
Rotations-
energie

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 - E_{\text{Schw.}} \right] f(R) = 0$$

Harmonischer Oszillator

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$